JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

NEUE FOLGE

HERAUSGEGEBEN

VON

ERNST VON MEYER.

BAND 90.

MIT EINER TAFEL.

LEIPZIG, 1914.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

Wiederabdruck der im Journal für praktische Chemie veröffentlichten Abhandlungen ohne vorherige Genehmigung ist nicht gestattet.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Inhalt

des neunzigsten Bandes.

(Neue Folge.)

Erstes Heft.

(12. Juni 1914.)

Seite

Untersuchungen aus dem organ.-chem. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Dresden.

CVI. E. v. Meyer: Neue Beiträge zur Kenntnis der dimolekularen Nitrile. (Hierzu Taf. I.) 1

Erw. Schwenk: Zur Kenntnis der Gallussäure 53

Zweites und drittes Heft.

(4. Juli 1914.)

J. V. Dubsky: Die Affinitätsabsättigung der Haupt- und Nebenvalenzen in den Verbindungen höherer Ordnung 61

Erich Müller: Berlinerblau und Turnbullsblau. IV . . . 119

A. Kötz und H. Schneider: Amidooxyäthylbenzole . . . 136

Viertes Heft.

(14. Juli 1914.)

Julius Meyer: Über die in den niederschlesischen Steinkohlen eingeschlossenen Gase 141

A. E. Tschitschibabin und O. J. Magidson: Über die Einwirkung der Phosphorsäure auf das Di-α-naphtylcarbinol 168

Seite

Siegmund Reich: Beitrag zur Theorie des Additionsvorganges bei ungesättigten Verbindungen 177

Fünftes und sechstes Heft.

(20. August 1914.)

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

128. Ernst Mohr: Über Aminoalkylcrotonsäurenitrile und Monoalkylacetessigsäurenitrile 189

129. Ernst Mohr: Über 4-Alkyl-5-aminopyrazole . . 223

Mitteilung aus dem Laboratorium für angewandte Chemie der Universität Erlangen.

M. Busch und Hans Lotz: Zur Kenntnis der Hydrazindicarbamide 257

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

130. R. Stollé: Über Diphenylamidoessigsäure . . . 273

131. R. Stollé und M. Luther: Über Dimethyloxanilid 275

H. J. Prins: Zur Kenntnis der katalytischen Wirkung . . 276

Siebentes und achtes Heft.

(21. September 1914.)

Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Leipzig.

Hans Stobbe und Alfred Lippold: Zur Photochemie des Phenylacetaldehyds; Bildung des Triphenylparaldehyds und anderer Polymerer 277

Arthur Kötz: Gleichzeitige Reduktion und Oxydation. (Zweite Abhandlung.) Die Spaltungserscheinungen bei Trichlormethyl-R-carbinolen von A. Kötz und C. Diebel 297

A. Kötz und E. Lemien: Aufbau von Terpenketonen $C_{10}H_{16}O$ aus Ketonen $C_9H_{14}O$ 314

Ernst Deussen: Untersuchungen in der Mono- und Sesquiterpenreihe 318

Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Leipzig.

Hans Stobbe und Alfred Lippold: Einfluß des Lichtes auf die Polymerisation des Itaconsäureäthylesters . 336

Seite

O. Hinsberg: Über β-Naphtolsulfid und Iso-β-naphtolsulfid. (I. Abhandlung.) 345

A. Heiduschka und E. Rheinberger: Ein Apparat zur fraktionierten Vakuumdestillation 354

Neuntes Heft.

(16. Oktober 1914.)

A. Kötz: Alkyl-, Oximino-, Aminoderivate und Diketone der Cyklohexanreihe. (Erste Abhandlung.) Abkömmlinge des β-Methylhexanons von A. Kötz, E. Nußbaum und E. Takens 357

A. Kötz und E. Lemien: Alkylierung von Ketonen . . . 382

E. Böcker: Die Citralbestimmung in konzentrierten Citronenölen 393

Mitteilung aus dem pharmazeutischen Institut der Universität Breslau.

51. J. Gadamer: Über das Isovalin. Ein Beitrag zur Lehre der Razemisation 405

Zehntes und elftes Heft.

(10. November 1914.)

Peter Klason: Versuch einer Theorie der Trockendestillation von Holz. I. 413

Rudolf Hauschka: Über Anilidochinone. Einwirkung von α-Naphtochinon auf p-, m- und o-Aminobenzoesäure . . 447

Otto Suchanek: Über die Einwirkung der drei isomeren Aminobenzoesäuren auf Benzo-, Tolu- und p-Xylochinon 467

Mitteilungen aus dem Laboratorium für Elektrochemie und Technische Chemie der Technischen Hochschule Stuttgart.

A. Gutbier und M. Wißmüller: Zur Kenntnis des vierwertigen Bleis 491

Zwölftes Heft.

(10. Dezember 1914.)

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

132. Ernst Mohr: Über Diazo- und Azoverbindungen der Pyrazolreihe. 509

Seite

Hartwig Franzen und Walter Schneider†: Über die Nitrierung der o-Methylzimtsäure 547

Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Leipzig.

Hans Stobbe: Photochemisches über Stilben und Phenylitaconsäureester 551

Berichtigung 554

Autorenregister 555

Sachregister 558

Formelregister 565

Untersuchungen aus dem organ.-chem. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Dresden.

CVI. Neue Beiträge zur Kenntnis der dimolekularen Nitrile;

von

E. v. Meyer.

Nachdem zuletzt im 78. Band S. 497 flg. dieser Zeitschrift (1908) über eine Reihe neuer Beobachtungen, die mit Dinitrilen nach verschiedener Richtung hin gemacht waren, zusammenfassend berichtet worden ist, sind auf meine Veranlassung weitere Untersuchungen im gleichen Gebiete ausgeführt und ls Dissertationen der Dresdener Technischen Hochschule veröffentlicht worden; über die Ergebnisse eines Teiles derselben soll im folgenden Bericht erstattet werden.

I. Über Abkömmlinge des Iminopyrazolons und des Aminopyrazols.

Eine längere, von Richard Friedrich[1]) ausgeführte Versuchsreihe betrifft die Produkte der Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Benzoaceto- und p-Toluaceto-dinitril. Den Angriffspunkt bietet bei dieser Reaktion die Iminogruppe der Dinitrile derart, daß zuerst die bisher nicht gefaßten Hydrazone der letzteren entstehen, die sich aber unter intramolekularer Atomverschiebung in Abkömmlinge des Iminopyrazolons umlagern, z. B. bei Anwendung von Benzoacetodinitril und Hydrazin in Phenyliminopyrazolon:

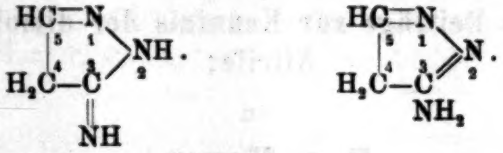
I. $C_6H_5C(NH).CH_2CN + \begin{matrix}NH_2\\|\\NH_2\end{matrix} = H_2N + C_6H_5.\underset{\displaystyle CH_2CN}{\underset{|}{C}}{=}N.NH_2$

[1]) Dissertation: Über neue Abkömmlinge der dimolekularen Nitrile (Dresden 1911).

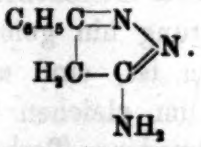
II.

Diese Iminopyrazolone können auch in der tautomeren Form von Aminopyrazolen[1]) auftreten, und zwar ist nach Friedrichs Beobachtungen anzunehmen, daß diese Umlagerung bei der Vereinigung der Basen mit starken Säuren eintritt.

Zur eindeutigen Bezeichnung der zu beschreibenden Stoffe dienen folgende Formeln des Iminopyrazolons, bzw. Aminoisopyrazols:



Das obige Produkt aus Benzoacetodinitril und Hydrazin ist danach 3-Imino-5-phenylpyrazolon, das tautomere 3-Amino-5-phenylisopyrazol:



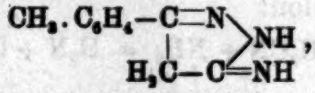
Die nähere Begründung dieser Annahme ist im experimentellen Teile gegeben. Beweise für das Bestehen der beiden desmotropen Formen ergeben sich aus dem Verhalten der freien, bzw. der salzsauren Verbindungen gegen salpetrige Säure, Essigsäureanhydrid, Carbanil, Diazobenzolchlorid.

Experimentelles.

[Nach Versuchen von R. Friedrich.[2])]

Iminopyrazolone entstehen durch Wechselwirkung von Dinitrilen und Hydrazinhydrat; näher untersucht wurden die aus p-Toluaceto- und aus Benzoaceto-dinitril gewonnenen.

1. p-Tolyliminopyrazolon:



[1]) Aus besonderen Gründen werden diese als Abkömmlinge des Isopyrazols betrachtet (s. u.).

[2]) Vgl. Dissertation von Friedrich, S. 9 flg.

wird durch 3stündiges Erhitzen von p-Toluacetodinitril (1 Mol.) mit Hydrazinhydrat (etwas mehr als 1 Mol.) in alkoholischer Lösung auf 150°—200° erzeugt; das wahrscheinlich zunächst gebildete Hydrazon lagert sich in das Pyrazolonderivat um; denn als solches muß das Produkt betrachtet werden, welches, durch Wasser abgeschieden, in fast quantitativer Ausbeute erhalten wird. Nachdem es trocken mit Äther behandelt ist, worin es sich nicht löst, wird es aus heißem Benzol oder Wasser umkrystallisiert und bildet schöne weiße Nadeln von 143° Schmp. Es löst sich leicht in Salzsäure und wird, auch nach Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 200°, durch Ausfällen mit Alkalien unverändert wieder gewonnen. Sehr beständig, kann es ohne Zersetzung über 200° längere Zeit erhitzt werden.

0,0725 g gaben 0,1839 g CO_2 und 0,0408 g H_2O.
0,1261 g gaben 26,4 ccm N bei 13° und 749 mm Druck.

$C_{10}H_{11}N_3$. Gef. C (69,36) −0,2; H (6,36) +0,08; N (24,27) −0,19%.

Bemerkung. Die Aufzeichnung der analytischen Ergebnisse geschieht nach dem Vorschlage von Jul. Bredt. Neben der empirischen Formel der betr. Verbindung finden sich in Klammern die berechneten Prozente; die Unterschiede zwischen diesen und den gefundenen Werten folgen unmittelbar in Zehntel-Prozenten, so daß man ohne weiteres die durch die Analyse erhaltenen Werte ablesen kann.

Das salzsaure Salz des p-Tolyliminopyrazolons, in dem, wie sich aus Versuchen ergeben hat, das tautomere p-Tolylaminoisopyrazol enthalten ist, bildet aus weingeistig-ätherischer Lösung perlmutterglänzende Blättchen (Schmp. 252°):

0,1461 g gaben 25,7 ccm N bei 16° und 754 mm Druck.

$C_{10}H_{11}N_3$.HCl. Gef. N (20,0) +0,09%.

Die folgenden Versuche sprechen dafür, daß in der freien Base das p-Tolyliminopyrazolon vorliegt, in ihrem Salze aber das p-Tolylaminopyrazol enthalten ist.

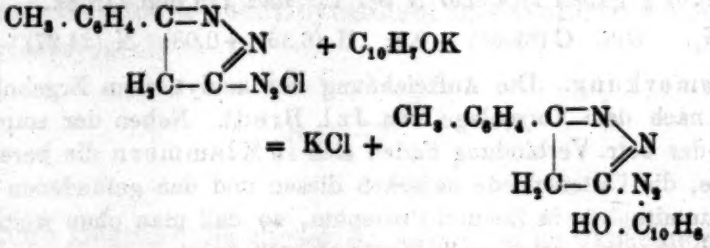
Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf die alkoholische Lösung der Base wurde eine braunrote, amorphe Substanz gebildet, die aber nicht rein zu erhalten war (wohl eine Nitrosoverbindung), während das salzsaure Salz in der Kälte bei Gegenwart freier Salzsäure durch Nitrit diazotiert wird. Aus der gelben Lösung schied Natriumacetat einen krystallinischen Niederschlag ab, der die Eigenschaften einer höchst zersetzlichen Diazoverbindung zeigte; lufttrocken explo-

dierte er schon durch Reiben mit einem Hornspatel, sowie beim Erhitzen im Kapillarrohr auf 121°. Das salzsaure Salz dieses Diazokörpers ließ sich aus weingeistiger Lösung mit viel Äther in hellgelben Nadeln gewinnen, die bei 157°, ohne zuvor zu schmelzen, explodierten. Bei Gegenwart von Salzsäure zeigte das Salz in wäßriger Lösung ungewöhnlich große Beständigkeit. — Seine Diazonatur ergab sich aus seiner Fähigkeit, durch Kuppelung mit alkoholischer β-Naphtollösung einen gelbroten Azofarbstoff zu bilden, der aus Xylol in gelbroten Nädelchen (Schmp. 237°) krystallisiert.

0,0932 g gben 13,8 ccm N bei 12,5° und 750 mm Druck.

$C_{20}H_{16}N_4O$. Gef. N (17,07) −0,1 %.

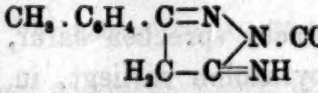
Zur Erklärung der Bildung dieses Farbstoffes ist die Annahme eines Diazoniumsalzes unerläßlich:



Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf p-Tolyliminopyrazolon.

Unter verschiedenen Bedingungen lassen sich ein Mono- und ein Diacetylderivat des p-Tolyliminopyrazolons darstellen, deren Konstitution sich aus der Formel des letzteren zwanglos ableitet.

Acetyl-p-tolyliminopyrazolon, mutmaßlich



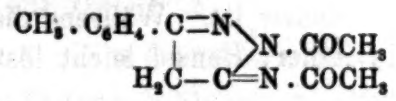
aus verdünntem Alkohol in weißen, verfilzten Nadeln von 221° Schmp. krystallisierend, in Alkohol leicht, in Äther, Ligroin, heißem Wasser schwer löslich, wird aus dem p-Tolyliminopyrazolon so dargestellt, daß man dieses, abgekühlt, in dünner Schicht mit Essigsäureanhydrid langsam durchfeuchtet, wobei es sich erwärmt.

0,1028 g gaben 0,253 g CO_2 und 0,0541 g H_2O.

0,0932 g gaben 16,2 ccm N bei 12° und 741 mm Druck.

$C_{13}H_{13}N_3O$. Gef. C (66,98) +0,14; H (6,05) −0,15; N (19,53) +0,19 %.

Das Diacetyl-p-Tolyliminopyrazolon von der mutmaßlichen Zusammensetzung:



aus Alkohol in weißen Prismen (Schmp. 163°) erhalten, wird durch Eintragen des Iminopyrazolons in überschüssiges siedendes Acetanhydrid gebildet.

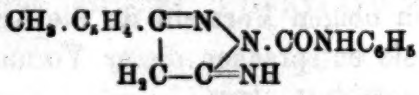
0,1012 g gaben 0,243 g CO_2 und 0,0535 g H_2O.
0,177 g gaben 25,3 ccm N bei 12,5° und 742 mm Druck.

$C_{14}H_{15}N_3O_2$. Gef. C (65,37) +0,12; H (5,84) +0,02; N (16,34) −0,03%.

Die obige Konstitutionsformel der Monoacetylverbindung gründet sich auf die Voraussetzung, daß das Iminoradikal (Stellung 2) stärker basisch ist, als das an C gebundene (in Stellung 3); deshalb ist der Eingriff in das erstere wahrscheinlicher. Für das Diacetylderivat ergibt sich dann die obige Formel. Wollte man von der Pyrazolformel ausgehen, so wäre die leichte Entstehung des Diproduktes durch Ersatz der zwei Aminowasserstoffe höchst unwahrscheinlich.

Einwirkung von Carbanil auf p-Tolyliminopyrazolon.

Das höchst reaktionsfähige Carbanil: $C_6H_5N{:}CO$, vermag nur in eine der beiden Iminogruppen des Pyrazolons einzugreifen; auch hier soll angenommen werden, daß an dieser Reaktion die Gruppe in Stellung 2 beteiligt ist, so daß folgende Phenylcarbaminoverbindung aus beiden Komponenten entsteht:



Durch Erhitzen von p-Tolyliminopyrazolon und Carbanil in Xylollösung bildet sich dieselbe und scheidet sich beim Abkühlen aus: weiße seideglänzende Nadeln von 173° Schmelzpunkt aus Alkohol, worin sie schwer löslich ist.

0,1017 g gaben 0,2602 g CO_2 und 0,0489 g H_2O.
0,078 g gaben 13,7 ccm N bei 23° und 758 mm Druck.

$C_{17}H_{16}N_4O$. Gef. C (69,86) −0,08; H (5,49) −0,17; N (19,18) +0,17%.

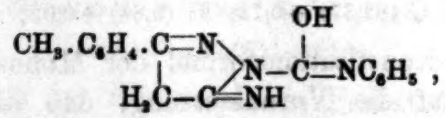
Sehr bemerkenswert ist das Verhalten dieser Verbindung beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt: sie erstarrt dann zu einer glasigen Masse, die aus kochendem verdünnten Alkohol

als mikrokrystallinisches Pulver von 206° Schmelzpunkt erhalten wird und durch intramolekulare Umsetzung aus jener entstanden, also ihr isomer ist. Während die direkt erhaltene Verbindung sich in Äther, Benzol leicht löst, ist die isomere darin fast unlöslich.

0,0701 g gaben 0,1793 g CO_2 und 0,0349 g H_2O.
0,0784 g gaben 14 ccm N bei 21,5° und 742 mm Druck.

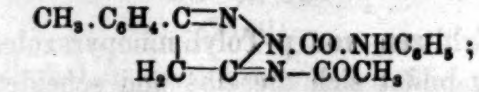
$C_{17}H_{16}N_4O$. Gef. C (69,86) −0,11; H (5,49) +0,05; N (19,18) +0,17%.

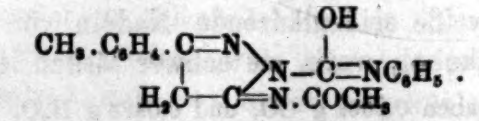
Vielleicht kann man dieser Isomeren folgende Formel beilegen:



wonach eine Wanderung des Wasserstoffs der Gruppe NHC_6H_5 zum Sauerstoff erfolgt ist.

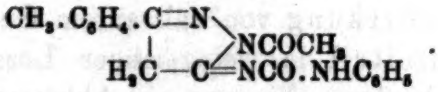
Zugunsten dieser Auffassung spricht das Verhalten der aus beiden Verbindungen mit siedendem Acetanhydrid gewonnenen isomeren Acetylderivate. Die aus der Substanz von 173° Schmp. erhaltene bildet feine Nadeln (161° Schmp.), die aus der bei 206° schmelzenden ein mikrokrystallinisches Pulver (Schmelzpunkt gegen 184°). Die damit ausgeführten Analysen ergaben die gleiche Zusammensetzung der Monoacetylderivate: $C_{19}H_{18}N_4O_2$. Während das erstere (I) in alkoholischer Lösung mit $AgNO_3$ kein Silbersalz gab, entstand ein solches aus dem zweiten Produkt (II), das demnach ein durch Silber ersetzbares H-Atom enthalten muß, das dem ersteren fehlt. Die aus den obigen Formeln für die Acetylderivate abzuleitenden Symbole entsprechen dieser Voraussetzung:

I. 

II. 

Es sei bemerkt, daß eine dieser beiden isomeren Verbindungen durch Vereinigung von Carbanil mit Monoacetyltolyliminopyrazolon (in siedender Benzollösung) erhalten wurde: Aus Alkohol feine Nadeln von 177° Schmp. Nimmt man die obige Formel des Acetylderivates (S. 4) an, so gelangt man für

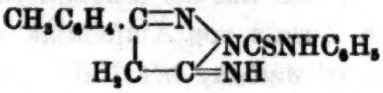
das Carbanilprodukt zu folgendem, die Isomerie gut erläuternden Symbol:



0,1465 g gaben 21,4 ccm N bei 15° und 759 mm Druck.

$C_{19}H_{18}N_4O_2$. Gef. N (16,77) +0,07%.

Das dem Carbanil analoge Phenylsenföl: $C_6H_5.N:CS$, verbindet sich mit dem p-Tolyliminopyrazolon beim Erwärmen auf 100° unter lebhafter Reaktion, die das Thermometer auf 222° steigen läßt. Die Verbindung:



krystallisiert aus Alkohol in derben, bei 196° schmelzenden Prismen.

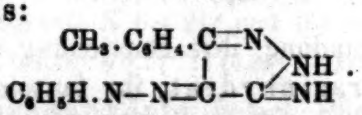
0,1097 g gaben 0,2667 g CO_2 und 0,0502 g H_2O.

0,2161 g gaben 35,2 ccm N bei 21° und 752 mm Druck.

$C_{17}H_{16}N_4S$. Gef. C (66,23) +0,08; H (5,2) −0,08; N (18,18) −0,02%.

Einwirkung von Phenyldiazoniumchlorid auf p-Tolyliminopyrazolon.

Durch Zusammenbringen der Lösungen von salzsaurem Tolyliminopyrazolon und von Phenyldiazoniumchlorid tritt starke Gelbfärbung ein; auf Zusatz von Natriumacetat scheidet sich ein kanariengelber Niederschlag aus, der aus verdünntem Alkohol goldgelbe, bei 233° schmelzende Nadeln liefert. Die neue Verbindung ist das Phenylhydrazon des Tolyliminopyrazolons:



0,084 g gaben 0,2128 g CO_2 und 0,0408 g H_2O.

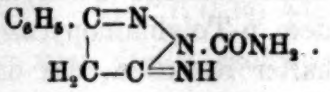
0,0926 g gaben 20,6 ccm N bei 15° und 751 mm Druck.

$C_{16}H_{16}N_5$. Gef. C (69,31) −0,22; H (5,42) +0,01; N (25,27) +0,1%.

In salzsaurer Lösung läßt sich die Verbindung diazotieren, wie aus der Bildung eines braunen Farbstoffes mit Resorcin hervorgeht. Mit Silbernitrat gibt dieselbe in weingeistiger Lösung ein gelbes Silbersalz. Die Entstehung des Hydrazons mittels Diazoniumchlorids spricht für die oben angenommene Konstitution des Tolyliminopyrazolons, die Diazotierung des

Produktes für die Bildung des entsprechenden Isopyrazolderivates in salzsaurer Lösung.

Durch Einwirkung von salzsaurem Semicarbazid auf p-Toluacetodinitril in weingeistiger Lösung entsteht das Salz einer Verbindung, die man als Abkömmling des p-Tolyliminopyrazolons (bzw. des entsprechenden Pyrazols) als 1-Carbaminotolyliminopyrazolon bezeichnen kann:



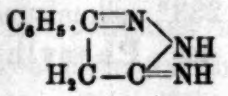
Dasselbe scheidet sich aus der alkoholischen Lösung beider Komponenten durch Zusatz von Ammoniak als weiße Fällung ab, die aus Alkohol in weißen, bei 186° schmelzenden Blättchen (in Benzol nicht, in Alkohol schwer, in Äther, Ligroin leicht löslich) krystallisiert.

0,1739 g gaben 0,3877 g CO_2 und 0,0867 g H_2O.
0,2144 g gaben 48,3 ccm N bei 15° und 756 mm Druck.

$C_{11}H_{12}N_4O$. Gef. C (61,11) −0,3; H (5,56) +0,08; N (25,93) +0,07%.

Mit konz. Salzsäure erhitzt, spaltet sich die Verbindung glatt in Ammoniak, Kohlendioxyd und salzsaures p-Tolylaminoisopyrazol, aus welchem das p-Tolyliminopyrazolon durch Ammoniak gefällt und durch Analyse sowie Schmelzpunkt (252°) identifiziert wurde.

2. 5-Phenyl-3-iminopyrazolon:



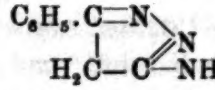
Für diese Verbindung, ihre Entstehung aus Benzoacetodinitril und Hydrazinhydrat, ihr tautomeres Verhalten in Gestalt ihres salzsauren Salzes, ihre Acetylderivate u. a. gilt wesentlich das, was im ersten Abschnitt über das Tolyliminopyrazolon berichtet ist.

Das Phenyliminopyrazolon krystallisiert aus Alkohol in perlmutterglänzenden Blättchen von 119° Schmp., ist leicht in Äther, Benzol, schwerer löslich in Alkohol, heißem Wasser.

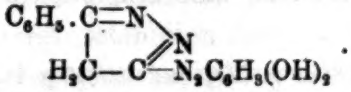
0,1476 g gaben 0,3677 g CO_2 und 0,0733 g H_2O.
0,1447 g gaben 32,6 ccm N bei 12° und 752 mm Druck.

$C_9H_9N_3$. Gef. C (67,92) +0,02; H (5,66) −0,1; N (26,41$_0$) −0,09%.

Mit Salzsäure bildet dasselbe das Salz des Phenylaminoisopyrazols, mutmaßlich:



wie sich aus der Diazotierung unter Bildung einer im trockenen Zustande stark explosiven Diazoverbindung ergab, die durch Reiben oder vorsichtiges Erwärmen auf 98° verpuffte. In salzsaurer Lösung mit einer schwach alkalischen Resorcinlösung versetzt, lieferte dieselbe einen schönen rotgelben Farbstoff von der erwarteten Zusammensetzung:

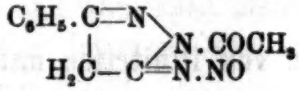


0,1188 g gaben 0,2793 g CO_2 und 0,0474 g H_2O.
0,1344 g gaben 24,1 ccm N bei 21° und 748 mm Druck.

$C_{15}H_{12}N_4O_2$. Gef. C (64,29) −0,17; H (4,29) +0,18; N (20,00) −0,19%.

Außer mit anderen Phenolen, β-Naphtol, Salicylsäure ließ sich obige Diazoverbindung zu Farbstoffen kuppeln.

Wird salpetrige Säure, als Gas, in die siedende Eisessiglösung von Phenyliminopyrazolon eingeleitet, so färbt sich die Flüssigkeit rotbraun; auf Zusatz von Wasser fällt ein gleichgefärbter Niederschlag aus, der, amorph, bei 205° schmilzt und nach der Analyse ein Acetylnitrosoderivat des Phenyliminopyrazolons ist von der mutmaßlichen Konstitution:

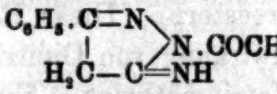


0,0775 g gaben 0,1634 g CO_2 und 0,0305 g H_2O.
0,0749 g gaben 16,4 ccm N bei 21° und 751 mm Druck.

$C_{11}H_{10}N_4O_2$. Gef. C (57,39) +0,1; H (4,35) +0,05; N (24,35) −0,15%.

Mit Essigsäureanhydrid liefert Phenyliminopyrazolon unter gleichen Bedingungen wie die Tolylverbindung (S. 4) zwei Derivate, die völlig den oben beschriebenen entsprechen.

Monoacetylphenyliminopyrazolon,



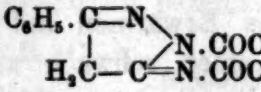
bildet derbe, bei 162° schmelzende Prismen, in Äther, Ligroin kaum, in Alkohol ziemlich leicht löslich; seine alkoholisch-ammoniakalische Lösung gibt mit Silbernitrat eine weiße

Fällung, die bei der Diacetylverbindung, wie vorauszusehen war, ausbleibt.

0,1231 g gaben 0,2969 g CO_2 und 0,0608 g H_2O.
0,1988 g gaben 37,6 ccm N bei 21° und 750 mm Druck.

$C_{11}H_{11}N_3O$. Gef. C (65,67) +0,1; H (5,42) +0,11; N (20,9) +0,13%.

Diacetylphenyliminopyrazolon:

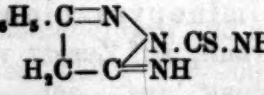


dessen Löslichkeitsverhältnisse denen des Monoacetylderivates entsprechen, krystallisiert aus Alkohol in weißen, bei 151° schmelzenden Nadeln.

0,1315 g gaben 0,3085 g CO_2 und 0,0646 g H_2O.
0,1466 g gaben 22,8 ccm N bei 20° und 750 mm Druck.

$C_{13}H_{13}N_3O_2$. Gef. C (64,2) — 0,2; H (5,35) +0,14; N (17,28) +0,04%.

Mit Phenylsenföl vereinigt sich das Phenyliminopyrazolon beim direkten Erhitzen auf etwa 100° zu einer krystallinischen, bei 187° schmelzenden Verbindung der erwarteten Zusammensetzung:



0,1157 g gaben 0,2776 g CO_2 und 0,0485 g H_2O.
0,1813 g gaben 31,8 ccm N bei 25° und 749 mm Druck.

$C_{16}H_{14}N_4S$. Gef. C (65,31) +0,13; H (4,76) —0,06; N (19,05) +0,01%.

II. Kondensation von Dinitrilen mit Säureestern.

Eine Reihe bemerkenswerter Versuche über obige Reaktion hat P. Esser[1]) veröffentlicht. Hierbei zeigt sich die Fähigkeit eines Wasserstoffatoms, in der den Dinitrilen eigentümlichen Gruppe $CH_2.CN$, bzw. $=CH.CN$, durch Säureradikale ersetzt zu werden, derart, daß Verbindungen mit Keton- bzw. Aldehyd-Funktion entstehen (ähnlich wie bei der bekannten, zuerst von Claisen und von W. Wislicenus beobachteten Bildung von Diketonen bzw. Ketonsäureestern). Diese Reaktionen vollziehen sich durch die Wechselwirkung von Dinitrilen und Säureestern bei Gegenwart von Natriumäthylat. Einige Beobachtungen waren in dieser Richtung schon von Fleischhauer, Probst

[1]) Kondensation von Säureestern mit Dinitrilen. Dissertation 1912.

gemacht, jedoch nur oberflächlich bearbeitet worden. Essers Versuche haben eine größere Mannigfaltigkeit ergeben, als zu erwarten war. Der bei geeigneten Estern einbasischer Säuren, z. B. Ameisensäureester und Benzoacetodinitril eintretende Vorgang läßt sich unter Weglassung des Äthylats wie folgt verdeutlichen:

$$\begin{matrix} C_6H_5.C{=}NH \\ | \\ H_2C.CN \end{matrix} + HCO.OC_2H_5 = C_2H_5OH + \begin{matrix} C_6H_5C{=}NH \\ | \\ O{=}C{-}C.CN \\ H\ H \end{matrix}.$$

Diese Formel des Produktes gilt für den freien Ester, während die der zuerst gebildeten Natriumverbindung sich von der tautomeren Oxymethylenverbindung ableitet, wie die Formel:

$$\begin{matrix} C_6H_5C{=}NH \\ | \\ NaO{-}C{=}C.CN \\ | \\ H \end{matrix}$$

erkennen läßt.

Entsprechend den Formylderivaten haben die mit Phenoxylessigester gebildeten Produkte Ketonnatur, z. B. das aus Benzoacetodinitril die Konstitution:

$$\begin{matrix} C_6H_5.C{=}NH \\ | \\ (CH_2.OC_6H_5)OC{-}\dot{C}.CN \\ | \\ H \end{matrix}.$$

Aus Oxalester und Dinitrilen lasssen sich in erster Linie Äthoxalylderivate der letzteren gewinnen, aus Acetodinitril z. B. die Verbindung:

$$\begin{matrix} CH_3.C{=}NH \\ | \\ O{=}\dot{C}.O{=}C{-}\dot{C}.CN \\ OC_2H_5\ \ H \end{matrix};$$

sie gehen aber durch Verseifung sehr leicht in die entsprechenden Dinitriloxalsäuren über. Auch erfolgt unter Umständen Aufnahme der Elemente eines Moleküls Wasser durch das Cyan, so daß Carbaminoderivate entstehen:

$$\begin{matrix} CH_3.C{=}NH \\ | \\ HOOC.OC.\dot{C}.CO.NH_2 \\ | \\ H \end{matrix}.$$

Sehr bemerkenswert ist die Beobachtung, daß in einigen Fällen zwei isomere Acidylderivate von Dinitrilen gebildet

werden (s. darüber und über andere Reaktionen unter Experimentellem).

Experimentelles.

(Nach Versuchen von P. Esser.)

1. Ameisensäureäthylester und Dinitrile.

Die Wechselwirkung kann allgemein mittels Natriumäthylat erzielt werden; schneller und glatter wirkt Kaliumäthylat.

Zur Kondensation von Acetodinitril mit Ameisenester[1]) wurden beide Stoffe (8 g und 11 g) in absolutem Äther gelöst, mit einer Lösung von 4 g Kalium in wenig Alkohol und viel Äther versetzt. Der reichliche weiße, in Wasser gelöste Niederschlag lieferte mit verdünnter Salzsäure neutralisiert kaum eine Fällung, die Lösung gab aber an Chloroform eine bei 109° schmelzende Verbindung ab, mutmaßlich das unreine Formylacetodinitril:

$$\begin{array}{l} CH_3.C{=}NH \\ \quad\quad | \\ NC.\dot{C}{-}COH \\ \quad\quad H \end{array}.$$

Daß das Kaliumsalz dieser (in tautomerer Form) vorlag, ergab seine Umsetzung mit Jodmethyl (bei 130°) zu dem Methyläther:

$$\begin{array}{l} CH_3.C{=}NH \\ \quad\quad | \\ NC{-}\dot{C}{=}CH.OCH_3 \end{array},$$

der aus Äther–Petroläther in langen, bei 40° schmelzenden Nadeln krystallisiert.

0,1724 g gaben 0,3666 g CO_2 und 0,1011 g H_2O.
0,1121 g gaben 21,6 ccm N bei 14° nnd 756 mm Druck.

$C_6H_8N_2O$. Gef. C (58,0) ∓0; H (6,49) +0,07; N (22,62) −0,07%.

Aus der länger gestandenen wäßrigen Lösung des obigen Kaliumsalzes schied sich allmählich eine gut krystallisierende Verbindung aus, die durch Aufnahme eines Moleküls Wasser aus dem primär gebildeten Formylderivat hervorgegangen ist, mutmaßlich gemäß folgender Gleichung:

$$\begin{array}{l} CH_3.C{=}NH \\ NC.\dot{C}.COH \\ \quad\quad H \end{array} + H_2O = \begin{array}{l} CH_3.C{=}NH \\ H_2N.OC.\dot{C}{-}COH \\ \quad\quad H \end{array}.$$

[1]) Dissertation Esser, S. 27 flg.

Dieselbe entstand auch durch Behandeln des in Benzol suspendierten Kaliumsalzes mit HCl und des entstandenen Niederschlags mit kaltem Wasser; sie krystallisiert aus heißem Alkohol in Nadeln von 269° Schmp.

0,1529 g gaben 0,2617 g CO_2 und 0,0875 g H_2O.
0,1313 g gaben 25,2 ccm N bei 16° und 750 mm Druck.

$C_5H_8N_2O_2$. Gef. C (46,82) —0,12; H (6,3) +0,10; N (21,91) +0,06%.

Aus N-Phenylacetodinitril:

$$CH_3.C{=}NC_6H_5$$
$$\vert$$
$$NC.CH_2\ ,$$

das, wie bekannt, durch Wechselwirkung von Acetodinitril und Anilin leicht entsteht, läßt sich das reine N-Phenylformylacetodinitril auf gleichem Wege, wie oben beschrieben, leicht gewinnen; aus Äther scheidet es sich in schönen Krystallen ab (Schmp. 102°) und hat die Formel:

$$CH_3.C{=}NC_6H_5$$
$$\vert$$
$$NC.\dot{C}{-}COH\ .$$
$$\dot{H}$$

0,1268 g gaben 0,3301 g CO_2 und 0,0637 g H_2O.

$C_{11}H_{10}N_2O$. Gef. C (70,9) +0,09; H (5,42) +0,2%.

Benzoacetodinitril und Ameisenester[1]) lassen sich mit Kaliumäthylat leicht kondensieren. Das aus der wäßrigen Lösung des K-Salzes mit der berechneten Menge Salzsäure frei gemachte, mit Äther ausgeschüttelte Formylbenzoacetodinitril:

$$C_6H_5.C{=}NH$$
$$\vert$$
$$NC.\dot{C}.COH\ ,$$
$$\dot{H}$$

bildet schöne, bei 106° schmelzende Nadeln. Nach den Analysen enthielten sie zu wenig Stickstoff: 15,7% statt 16,3%. Mit Jodmethyl liefert das trockene Kaliumsalz, wie oben, den Methyläther:

$$C_6H_5.C{=}NH$$
$$NC.\dot{C}{=}CHOCH_3\ ,$$

bei 84° schmelzende Krystalle.

0,216 g gaben 0,5626 g CO_2 und 0,1076 g H_2O.
0,1382 g gaben 17,9 ccm N bei 14° und 754 mm Druck.

$C_{11}H_{10}N_2O$. Gef. C (70,91) +0,13; H (5,41) +0,16; N (15,08) —0,04%.

[1]) Dissertation Esser, S. 34 flg.

Das Formylderivat geht leicht durch Aufnahme eines Moleküls Wasser in das Carbaminoderivat:

$$\begin{array}{l} C_6H_5.C{=}NH \\ H_2N.OC.\underset{\underset{H}{\cdot}}{C}.COH \end{array}$$

über, das schöne, bei 272° schmelzende Nadeln bildet.

0,1614 g gaben 0,3746 g CO_2 und 0,0768 g H_2O.

0,1362 g gaben 17,7 ccm N bei 23° und 770 mm Druck.

$C_{10}H_{10}N_2O_2$. Gef. C (63,11) +0,19; H (5,30) +0,02; N (14,77) ±0%.

Durch Wechselwirkung von p-Toluacetodinitril und Ameisenester[1]) bei Gegenwart von Natriumäthylat entsteht ein Natriumsalz, das durch Zersetzung mit Salzsäure leicht das reine, ziemlich beständige Formyl-p-toluacetodinitril:

$$\begin{array}{l} CH_3.C_6H_4.C{=}NH \\ \qquad\qquad\quad | \\ \qquad NC.\underset{\underset{H}{\cdot}}{C}.COH\,, \end{array}$$

in Krystallen von 122° Schmp. lieferte.

0,1996 g gaben 0,5176 g CO_2 und 0,0983 g H_2O.

0,1226 g gaben 16,0 ccm N bei 16° und 750 mm Druck.

$C_{11}H_{10}N_2O$. Gef. C (70,91) −0,19; H (5,41) +0,1; N (15,08) −0,13%.

Als Formylverbindung gibt obige Substanz mit essigsaurem Phenylhydrazin (in alkoholischer Lösung) ein gut krystallisierendes Phenylhydrazon (188° Schmp.):

$$\begin{array}{l} CH_3.C_6H_4.C{=}NH \\ \qquad\qquad\quad | \\ \qquad NC.\underset{\underset{H}{\cdot}}{C}{-}CH(N_2HC_6H_5)\,\cdot \end{array}$$

0,1992 g gaben 0,5376 g CO_2 und 0,1068 g H_2O.

0,1045 g gaben 18,1 ccm N bei 13° und 759 mm Druck.

$C_{17}H_{16}N_4$. Gef. C (73,84) −0,24; H (5,83) +0,17; N (20,33) +0,01%.

Mit saurem Phenyldiazoniumchlorid liefert das in Alkohol gelöste, mit Natriumacetat versetzte Formyltoluacetodinitril unter Ersatz des Imids durch Sauerstoff ein gelbes, bei 120° schmelzendes Phenylazoderivat:

$$\begin{array}{l} CH_3.C_6H_4.C{=}O \\ \qquad\qquad\quad | \\ \qquad NC.\underset{\underset{N_2C_6H_5}{\cdot}}{C}{-}COH\,\cdot \end{array}$$

0,1059 g gaben 12,6 ccm N bei 5° und 762 mm Druck.

$C_{17}H_{13}N_3O_2$. Gef. N (14,46) +0,06%.

[1]) Dissertation Esser, S. 39 flg.

2. Phenoxylessigester und Dinitrile.[1])

Der Phenoxylessigester: $CH_2.OC_6H_5.COOC_2H_5$, ist zur Kondensation mit Dinitrilen unter Bildung ihrer Phenoxylacetylderivate sehr geneigt, besonders bei Anwendung von Kaliumäthylat unter den oben beschriebenen Bedingungen. Es zeigte sich jedoch in zwei Fällen die Entstehung von zwei isomeren Produkten.

Das aus Acetodinitril (4 g) und dem Ester (18 g) in ätherischer Lösung mit Kaliumäthylat (aus 2,3 g K) gebildete Salz löste sich nur zum geringen Teile in Wasser; diese Lösung lieferte, mit Salzsäure neutralisiert, das eine α-Phenoxylacetylacetodinitril:

$$\begin{array}{l} CH_3.C{=}NH \\ \quad\quad | \\ NC.C{-}COCH_2.OC_6H_5 \\ \quad\quad \dot{H} \end{array}$$

(aus Weingeist Krystalle von 96° Schmp.). Der in Wasser ungelöste Hauptteil gab aus Weingeist schöne, bei 123° schmelzende Krystalle, die isomere β-Verbindung. Die Analysen beider Produkte ergaben die Isomerie beider.

α-Verbindung.

0,202 g gaben 0,4924 g CO_2 und 0,1051 g H_2O.

0,1469 g gaben 16,0 ccm N bei 12° und 757 mm Druck.

$C_{12}H_{12}N_2O_2$. Gef. C (66,6) −0,11; H (5,6) +0,22; N (13,00) −0,18%.

β-Verbindung.

0,1833 g gaben 0,448 g CO_2 und 0,0939 g H_2O.

0,1322 g gaben 14,5 ccm N bei 12° und 757 mm Druck.

$C_{12}H_{12}N_2O_2$. Gef. C (66,6) +0,06; H (5,6) +0,13; N (13,00) −0,09%.

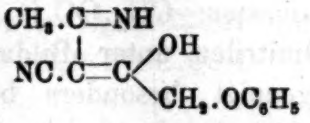
Eine Überführung des einen in das andere Produkt gelang nicht. Ob das eine sich von der Imino-, das andere von der Aminoform des Acetodinitrils ableitet, ist nicht zu entscheiden. Die Verbindung letzterer Art würde nach ihrer Zusammensetzung:

$$\begin{array}{l} CH_2.C{-}NH_2 \\ \quad\quad | \\ NC.C{-}COCH_2.OC_6H_5 \end{array}$$

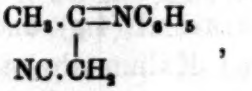
die Bildung eines Kaliumsalzes ausschließen; da die β-Verbindung ein solches in der Tat nicht bildet, ist obige Auffassung

[1]) Dissertation Esser, S. 66 flg.

nicht ganz von der Hand zu weisen. Auch ist die Annahme der Formel:

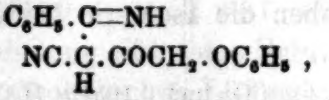


für eine der beiden Isomeren nicht unzulässig. Die Beobachtung, daß der Phenoxylessigester mit dem N-Phenylacetodinitril:



kein Kondensationsprodukt liefert, sei noch als bemerkenswert mitgeteilt.

Mit Benzoacetodinitril (4,8 g) kondensiert sich Phenoxylessigester (8 g) und Kaliumäthylat (aus 2 g K) zu einem Produkt, das sich ganz ähnlich dem obigen verhält. Wasser nimmt nur wenig auf und liefert mit Salzsäure eine bei 87° schmelzende α-Verbindung, die nach ihrem Stickstoffgehalte die Zusammensetzung eines Phenoxylacetyl-benzoacetodinitrils:



hat und durch verdünnte Salzsäure leicht unter Abspaltung von Phenoxylessigsäure verseift wird. Der in Wasser ungelöste Hauptteil besteht wesentlich aus der isomeren β-Verbindung, die aus Weingeist schöne, bei 114° schmelzende Krystalle bildet.

α-Derivat.

0,1121 g gaben 96 ccm N bei 14° und 758 mm Druck.

$C_{17}H_{14}N_2O_2$. Gef. N (10,09) —0,09%.

β-Derivat.

0,1989 g gaben 0,5346 g CO_2 und 0,0993 g H_2O.

0,1239 g gaben 11,0 ccm N bei 15° und 748 mm Druck.

$C_{17}H_{14}N_2O_2$. Gef. C (73,33) —0,03; H (5,07) +0,18; N (10,09) +0,09%.

Die letztere Verbindung wird viel schwieriger durch Salzsäure gespalten als das α-Derivat. Jene liefert mit Phenyldiazoniumchlorid unter Austritt von Ammoniak ein Phenylazoderivat, das aus verdünntem Aceton in goldgelben, bei 110°

schmelzenden Blättchen krystallisiert und wie folgt entstanden sein kann:

$$\begin{array}{l} C_6H_5.C{=}NH \\ \quad | \\ NC.\underset{H}{C}.CO.CH_2.OC_6H_5 \end{array} + C_6H_5N_2Cl + H_2O$$

$$= HCl + \begin{array}{l} C_6H_5.C{=}O \\ \quad | \\ NC.C{-}CO.CH_2.OC_6H_5 \\ \quad N_2.C_6H_5 \end{array} + H_4NCl.$$

0,150 g gaben 0,3949 g CO_2 und 0,067 g H_2O.
0,1192 g gaben 10,7 ccm N bei 10° und 746 mm Druck.

$C_{23}H_{17}N_3O_3$. Gef. C (72,02) −0,2; H (4,5) +0,5; N (10,99) −0,45%.

Aus p-Toluacetodinitril und Phenoxylessigester gelang es, nur eine (die β-) Verbindung der erwarteten Zusammensetzung:

$$\begin{array}{l} CH_3.C_6H_4.C{=}NH \\ \quad | \\ NC.\underset{H}{C}.COCH_2.OC_6H_5 \end{array}$$

zu gewinnen, die Krystalle von 148° Schmp. bildet.

0,2034 g gaben 0,551 g CO_2 und 0,1016 g H_2O.
0,1206 g gaben 9,7 ccm N bei 12° und 768 mm Druck.

$C_{18}H_{16}N_2O_2$. Gef. C (73,92) −0,04; H (5,52) +0,07; N (9,6) ±0%.

3. Oxalester und Dinitrile.

Die Wechselwirkung beider Verbindungen unter dem Einfluß von Natrium- oder Kaliumäthylat führt in erster Linie zu dem Äthoxalylderivat des betreffenden Dinitrils, z. B. bei Anwendung von Acetodinitril gemäß folgender Gleichung:

$$\begin{array}{l} COOC_2H_5 \\ COOC_2H_5 \end{array} + \begin{array}{l} CH_3C{=}NH \\ NC.CH_2 \end{array} = C_2H_5OH + \begin{array}{l} CH_3.C{=}NH \\ NC.\underset{H}{C}.CO.COOC_2H_5 \end{array}.$$

Die primären Äthoxalyl enthaltenden Produkte erfahren bei ihrer Herstellung durch Verseifung leicht Umwandlung in die Oxalsäurederivate, z. B. aus Acetodinitril:

$$\begin{array}{l} CH_3.C{=}NH \\ NC.\underset{H}{C}.CO.COOH, \end{array}$$

welch letztere Acetodinitril-Oxalsäure unter Umständen noch Elemente eines Moleküls Wasser aufnimmt, indem CN in $CO.NH_2$ übergeht (Bildung eines Carbaminoderivates).

Unter Hinweis auf die Einzelheiten der Darstellung solcher Verbindungen (Dissertation S. 41—64) seien folgende kurz beschrieben:

a) Aus Acetodinitril.

Äthoxalylacetodinitril:

$$\begin{matrix} CH_3.C{=}NH \\ NC.\dot{C}.CO.COOC_2H_5 \\ \quad H \end{matrix},$$

nur in geringen Mengen zu gewinnen, da es bei seiner Isolierung leicht verseift wird, bildet bei 90° schmelzende Krystalle.

0,1894 g gaben 0,3649 g CO_2 und 0,0963 g H_2O.
0,1174 g gaben 15,4 ccm N bei 12° und 752 mm Druck.

$C_8H_{10}N_2O_3$. Gef. C (52,7) −0,16; H (5,53) +0,16; N (15,42) −0,09%.

Die freie Acetodinitriloxalsäure:

$$\begin{matrix} CH_3.C{=}NH \\ NC.\dot{C}.COCOOH \\ \quad H \end{matrix},$$

bei 168° schmelzende Krystalle, ist nach ihren Analysen, sowie durch die Zusammensetzung ihres Silbersalzes festgestellt worden:

0,1722 g gaben 0,2957 g CO_2 und 0,0582 g H_2O.
0,1502 g gaben 23,6 ccm N bei 12° und 749 mm Druck.

$C_6H_6N_2O_3$. Gef. C (46,73) +0,1; H (3,9) −0,12; N (18,22) +0,06%.

Analyse des Ag-Salzes:
0,200 g gaben 0,0829 g Ag.
0,1944 g gaben 17,8 ccm N bei 13° und 752 mm Druck.

$C_6H_5N_2O_3Ag$. Gef. Ag (41,35) +0,1; N (10,76) −0,11%.

Das beim Stehen der schwach salzsauren Lösung des Oxalsäurederivates sich in geringer Menge ausscheidende Produkt enthält an Stelle von CN den Carbaminokomplex:

$$\begin{matrix} CH_3.C{=}NH \\ H_2N.OC.\dot{C}.COCOOH, \\ \quad H \end{matrix}$$

und schmilzt bei 268°. Beide Verbindungen geben als einbasische Säuren Ammon- und Silbersalze.

b) Produkte aus Benzoacetodinitril und Oxalester.

Das durch Kondensation beider mittels Kaliumäthylat (Natriumäthylat erweist sich als wenig brauchbar) entstehende

krystallinische Kaliumsalz liefert beim Auschütteln seiner mit Salzsäure versetzten wäßrigen Lösung mit Äther das Äthoxalylbenzoacetodinitril:

$$\begin{array}{l} C_6H_5 . C{=}NH \\ \quad NC . \underset{H}{\dot{C}} . CO . COOC_2H_5 , \end{array}$$

von 90° Schmp.

0,1977 g gaben 0,4619 g CO_2 und 0,0903 g H_2O.
0,1684 g gaben 16,2 ccm N bei 11° und 773 mm Druck.

$C_{13}H_{12}N_2O_3$. Gef. C (63,88) −0,16; H (4,95) +0,16; N (11,5) +0,11 %.

Die ausgeätherte Lösung scheidet nach längerem Stehen schöne Krystalle von 259° Schmp. ab, die sich als Carbaminoverbindung, der obigen analog, erwies von der Zusammensetzung:

$$\begin{array}{l} C_6H_5 . C{=}NH \\ H_2N . OC . \underset{H}{\dot{C}} . CO . COOH . \end{array}$$

0,2032 g gaben 0,4168 g CO_2 und 0,0777 g H_2O.
0,1026 g gaben 10,45 ccm N bei 14° und 756 mm Druck.

$C_{11}H_{10}N_2O$. Gef. C (56,38) −0,45; H (4,3) −0,02; N (11,99) −0,12 %.

Die Benzoacetodinitriloxalsäure selbst konnte nicht gefaßt werden. Ihr Amid:

$$\begin{array}{l} C_6H_5 . C{=}NH \\ \quad NC . \underset{H}{\dot{C}} . CO . CONH_2 , \end{array}$$

entsteht leicht aus der Äthoxalylverbindung (s. oben) durch Einleiten von Ammoniakgas in deren ätherische Lösung und bildet Nädelchen, die bei 199° unter Zersetzung schmelzen.

0,1867 g gaben 0,421 g CO_2 und 0,0741 g H_2O.
0,0998 g gaben 17,3 ccm N bei 22° und 760 mm Druck.

$C_{11}H_9N_3O_2$. Gef. C (61,34) +0,15; H (4,21) +0,23; N (19,57) −0,03 %.

c) Kondensation von p-Toluacetodinitril und Oxalester.

Das Produkt dieser Reaktion verhielt sich verschieden, je nachdem Natrium- oder Kaliumäthylat angewandt wurde. In ersterem Falle löste sich das Salz in Wasser, und verdünnte Salzsäure schied einen dicken Niederschlag ab, der, getrocknet,

an heißen Essigester eine Verbindung abgab, die, bei 142° schmelzend, sich als Äthoxalyltoluacetodinitril:

$$\begin{array}{l} CH_3 . C_6H_4 . C{=}NH \\ \qquad\qquad NC . \underset{H}{\dot{C}} . CO . COOC_2H_5 , \end{array}$$

auswies.

0,1922 g gaben 0,4579 g CO_2 und 0,0962 g H_2O.
0,1258 g gaben 11,6 ccm N bei 12° und 757 mm Druck.

$C_{14}H_{14}N_2O_3$. Gef. C (65,05) −0,07; H (5,46) +0,16; N (10,88) −0,03%.

Der in Essigester nicht gelöste Niederschlag war das durch Verseifung entstandene Oxalsäurederivat:

$$\begin{array}{l} CH_3 . C_6H_4 . C{=}NH \\ \qquad\qquad NC . \underset{H}{\dot{C}} . CO . COOH , \end{array}$$

in weißen, bei 283° schmelzenden Nadeln krystallisierend. Es löst sich leicht unter Gelbfärbung in verdünnter Natronlauge und wird durch Säuren unverändert gefällt.

0,1436 g gaben 14,4 ccm N bei 12° und 760 mm Druck.
0,1187 g gaben 12,2 ccm N bei 12° und 750 mm Druck.

$C_{12}H_{10}N_2O_3$. Gef. N (12,2) −0,35 und −0,22%.

Wurde Kaliumäthylat zur Kondensation angewandt, so löste sich das gelbliche Salz fast gar nicht in Wasser. An kochenden Essigester gab der getrocknete Rückstand die obige Äthoxalylverbindung (142° Schmp.) ab. Der größere, zurückbleibende Teil enthält die oben beschriebene Toluacetodinitriloxalsäure (283° Schmp.), die durch Lösen in Natronlauge oder Ammoniak und Ausfällen mit Säure rein zu gewinnen ist.

Beide Verbindungen werden durch kochende (10 prozent.) Natronlauge unter Abspaltung von Oxalsäure zerlegt; dabei bildet sich in der Hauptsache nicht p-Toluacetodinitril, sondern aus diesem durch Aufnahme eines Moleküls Wasser die Carbaminoverbindung:

$$\begin{array}{l} CH_3 . C_6H_4 . C{=}NH \\ \qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\quad CH_2 . CONH_2 , \end{array}$$

in schönen, bei 177° schmelzenden Krystallen.

0,1876 g gaben 0,4677 g CO_2 und 0,1174 g H_2O.
0,1118 g gaben 15,2 ccm N bei 12° und 756 mm Druck.

$C_{10}H_{12}N_2O$. Gef. C (68,12) −0,12; H (6,86) +0,14; N (15,94) +0,04%.

Die gleiche Verbindung läßt sich durch Erhitzen des p-Toluacetodinitrils mit alkoholischem Kali (auf 100°) gewinnen.

Das Amid der Toluacetodinitriloxalsäure,

$$CH_3 . C_6H_4 . C{=}NH$$
$$NC . \underset{H}{C} . CO . CONH_2 ,$$

entsteht leicht durch Einleiten von Ammoniakgas in die alkoholische Lösung des Äthoxalylderivates (s. oben) in feinen, bei 206° schmelzenden Nadeln.

0,115 g gaben 18,0 ccm N bei 14° und 756 mm Druck.

$C_{12}H_{11}N_3O_2$. Gef. N (18,38) —0,15 %.

Aus dem Verlaufe der Kondensation der verschiedenen Dinitrile mit Oxalsäureester, sowie aus dem Verhalten der Produkte ergeben sich manche bemerkenswerte Verschiedenheiten, die teils durch das angewandte Kondensationsmittel, teils durch die verschiedene Natur der Dinitrile bedingt sind.

Da den drei verwendeten Dinitrilen die Gruppe $(CH_2 . CN)'$ gemeinsam ist, erhob sich die Frage, ob auch ein Dinitril mit dem sekundären Komplex $(CHCN)''$ der Kondensation mit einem Ester fähig ist. Der Versuch wurde mit Benzopropiodinitril:

$$C_6H_5 . C{=}NH$$
$$NC . \underset{H}{C} . CH_3 ,$$

Ameisenester und Kaliumäthylat ausgeführt und lieferte ein gelblichweißes, in Wasser lösliches Salz und daraus nach dem Ansäuern und Ausschütteln mit Äther Blättchen von 133° Schmp. und der Zusammensetzung:

$$C_6H_5 . \dot{C}{=}NH$$
$$NC . \dot{C} . CH_3 .$$
$$H . \dot{C}{=}O$$

0,122 g gaben 15,6 ccm N bei 10° und 740 mm.

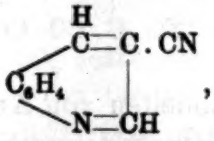
$C_{11}H_{10}N_2O$. Gef. N (15,08) —0,25 %.

Die Kondensation ist also mit Benzopropiodinitril erfolgt; demnach hat sich auch das eine Wasserstoffatom der Gruppe $\left(\begin{matrix}CHCN\\ \dot{C}H_3\end{matrix}\right)'$ der Substitution fähig erwiesen.

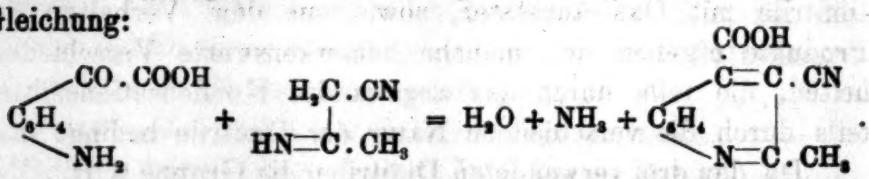
III. Abkömmlinge von β-Cyanchinolin.

[Nach Versuchen von G. Haensel.[1])]

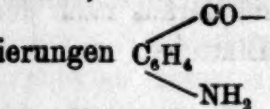
Die Abkömmlinge des β-Cyanchinolins:

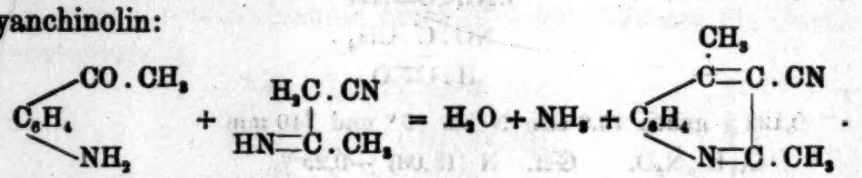


aus Dinitrilen konnten bisher auf keinem anderen Wege gewonnen werden. Anknüpfend an die Synthese der Chinaldin-β,γ-dicarbonsäure[2]) aus Acetessigester und Isatinsäure (in alkalischer Lösung) hatte R. v. Walther[3]) aus Acetodinitril und Isatinsäure die α-Methyl-β-cyan-γ-carbonsäure des Chinolins (β-Cyancinchoninsäure) erhalten, nach folgender Gleichung:



Dieser Beobachtung entsprechend sind von G. Haensel unter Benutzung des Benzo- und des p-Tolu-acetodinitrils die entsprechenden Phenyl- und p-Tolylcyancinchoninsäuren dargestellt worden.

Zu anderen Abkömmlingen des β-Cyanchinolins gelangte G. Haensel dadurch, daß er mit Dinitrilen statt Isatinsäure o-Aminoacetophenon, sowie o-Aminobenzaldehyd in Reaktion brachte; beide letztere haben mit Isatinsäure die Atomgruppierungen  gemein; es entsteht bei Anwendung von Acetodininitril aus o-Aminoacetophenon α,γ-Dimethyl-β-cyanchinolin:



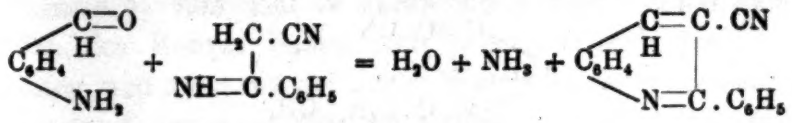
---

[1]) Vgl. Dissertation (1909): Kondensation von Dinitrilen mit Isatinsäure, o-Amidoacetophenon und o-Amidobenzaldehyd zu Chinolinderivaten.

[2]) Pfitzinger, dies. Journ. [2] 56, 283 flg.

[3]) Dies. Journ. [2] 67, 504 flg.

Aus Benzoacetodinitril und o-Aminobenzaldehyd bildet sich durch den entsprechenden Vorgang α-Phenyl-β-cyanchinolin:



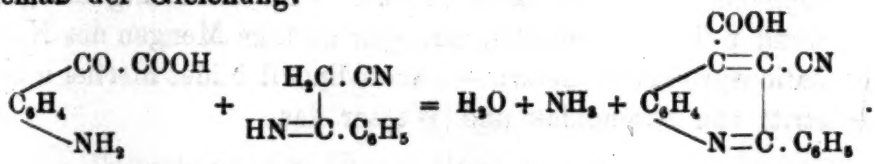
Das Cyan dieser Verbindungen läßt sich unter geeigneten Bedingungen in Carboxyl, bzw. in das Carbaminradikal ($CONH_2$) umwandeln (vgl. experimentellen Teil).

Experimentelles.[1])

Die theoretischen Grundlagen der Reaktionen, die zur Bildung von β-Cyanchinolinderivaten führen, sind oben erörtert.

Kondensation von Benzoacetodinitril mit Isatinsäure.

Das Produkt dieser in alkalischer Lösung durchgeführten Reaktion ist α-Phenyl-β-cyanchinolin-γ-carbonsäure gemäß der Gleichung:



Die neue Verbindung, aus Benzol in feinen, weißen, bei 267°—268° schmelzenden Nadeln krystallisierend, bildet sich nur in sehr geringen Mengen, wenn die alkalisch-weingeistige Lösung der zwei Komponenten mit Chlorzink auf dem Wasserbade digeriert wird; durch Behandeln des rotgelben Produktes mit kalter Sodalösung und dann Auskochen mit Benzol erhält man die Verbindung.

0,1011 g gaben 0,2754 g CO_2 und 0,0351 g H_2O.
0,1286 g gaben 11,9 ccm N bei 23° und 760 mm Druck.

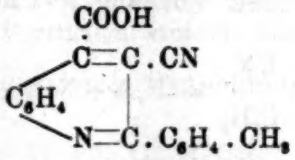
$C_{17}H_{10}N_2O_2$. Gef. C (74,45) —0,16; H (3,65) +0,2; N (10,22) +0,14 %.

Die gleichartig durchgeführte Kondensation von p-Tolacetodinitril mit Isatinsäure ergab ebenfalls eine sehr geringe Ausbeute an

---

[1] Vgl. Dissertation Haensel S. 20flg.

α-Tolyl-β-cyanchinolin-γ-carbonsäure,



die am besten aus verdünnter Salzsäure in weißen, bei 215° schmelzenden Prismen erhalten wird.

0,140 g gaben 12,3 ccm N bei 16° und 759 mm Druck.

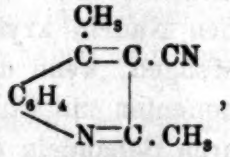
$C_{18}H_{12}N_2O_2$. Gef. N (9,72) +0,2%.

Zum Unterschiede von dem Acetodinitril, das sich ohne Hilfe von Chlorzink leicht mit Isatinsäure kondensieren läßt, sind die obigen zwei Dinitrile sehr träge und widerstandsfähig.

Kondensation von Dinitrilen mit o-Aminoacetophenon.

Diese Reaktion ist im allgemeinen Teile (S. 22) schon erörtert worden. Acetodinitril und Benzoacetodinitril lassen sich in Eisessiglösung, durch Erhitzen im Rohr auf 150°, mit Aminoacetophenon verhältnismäßig gut zur Wechselwirkung bringen, während p-Toluacetodinitril nur sehr geringe Mengen des Kondensationsproduktes liefert. — Acetodinitril bildet hierbei unter Austritt von Ammoniak und Wasser das

α,γ-Dimethyl-β-cyanchinolin,



welches sich nach dem Abkühlen des Rohrinhaltes in grauweißen Nadeln abscheidet, die durch Umkrystallisieren aus Alkohol (mit Tierkohle) rein weiß werden und bei 161°—162° schmelzen.

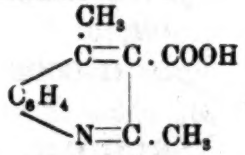
0,099 g gaben 0,287 g CO_2 und 0,0495 g H_2O.

0,1559 g gaben 21,4 ccm N bei 23° und 753 mm Druck.

$C_{12}H_{10}N_2$. Gef. C (79,12) —0,06; H (5,49) +0,06; N (15,38) —0,15%.

Mit alkoholischer Pikrinsäurelösung liefert die schwache Base ein in gelben Nadeln von 203° Schmp. krystallisierendes Pikrat.

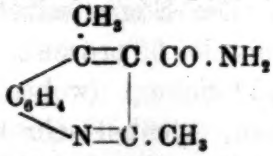
Durch starkes Erhitzen mit konz. Salzsäure (im Rohr auf 180°) geht Dimethylcyanchinolin zum Teil in die entsprechende Carbonsäure, zum Teil in deren Amid über. Nach dem Abkühlen des Rohres haben sich prismatische Krystalle abgeschieden, und zwar von der durch Wasser zerfallenden salzsauren Verbindung der α,γ-Dimethyl-β-chinolincarbonsäure, während das Salz von deren Amid sich in Lösung befindet. Die aus wenig kochendem Wasser umkrystallisierte α,γ-Dimethylchinolin-β-carbonsäure:



bildet weiße, bei 231° unter Entwicklung von CO_2 schmelzende Nadeln; in Alkohol ist sie leicht löslich.

0,0927 g gaben 0,2431 g CO_2 und 0,0487 g H_2O.
0,101 g gaben 6,5 ccm N bei 22° und 761 mm Druck.
$C_{12}H_{11}NO_2$. Gef. C (71,67) −0,15; H (5,47) +0,3; N (6,95) +0,3%.

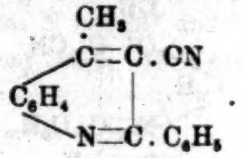
Während die Säure durch Übergang des Cyans (vom Chinolinderivat) in Carboxyl erzeugt ist, verdankt ihr Amid:



seine Entstehung der Umwandlung des Cyans in die Gruppe $CONH_2$. Man gewinnt es aus dem Filtrate vom salzsauren Salz der obigen Säure durch Neutralisieren mit Ammoniak in kleinen Nadeln, die, aus Wasser umkrystallisiert, bei 198° schmelzen. Das Amid ist in Alkohol, Chloroform leicht, in Ligroin kaum löslich.

0,0945 g gaben 0,2494 g CO_2 und 0,0532 g H_2O.
0,1015 g gaben 12,8 ccm N bei 24° und 757 mm Druck.
$C_{12}H_{12}N_2O$. Gef. C (72,0) −0,04; H (6,0) +0,25; N (14,0) +0,02%.

Das Produkt der Wechselwirkung von Benzoacetodinitril und o-Aminoacetophenon (in Eisessig bei 150°) ist das α-Phenyl-γ-methyl-β-cyanchinolin:

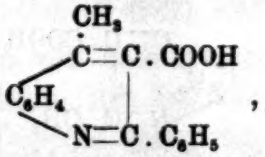


Es krystallisiert aus Alkohol (mit Tierkohle) in langen, weißen Nadeln von 166°—167° Schmp. Als schwache Base löst es sich in Salzsäure, wird aber durch Zusatz von viel Wasser wieder ausgeschieden.

0,1298 g gaben 0,3961 g CO_2 und 0,065 g H_2O.
0,0999 g gaben 10,3 ccm N bei 14° und 743 mm Druck.

$C_{17}H_{12}N_2$. Gef. C (83,6) —0,35; H (4,95) +0,6; N (11,5) +0,3%.

Auch hier gelang die Überführung der Base in die entsprechende α-Phenyl-γ-methylchinolin-β-carbonsäure:



und in deren Amid durch starkes Erhitzen mit konz. Salzsäure (auf 200°). Zur Gewinnung der Säure wurde der Rückstand des Rohrinhaltes mit Natronlauge digeriert; das rohe Amid bleibt zurück und wird mit 50prozent. Essigsäure in Lösung gebracht, die, mit Tierkohle entfärbt, mit Ammoniak neutralisiert wird, worauf sich das Amid in Nadelbüscheln abscheidet (Schmp. 189°—190°). Die Säure selbst erhält man aus der alkalischen Lösung mittels 50prozent. Essigsäure in weißen Nadeln von 284°—285° Schmp. (wobei CO_2-Entwicklung eintritt). Sie ist in Wasser, Alkohol sehr schwer, in Äther kaum löslich.

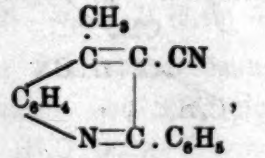
Analyse der Säure:
0,091 g gaben 0,258 g CO_2 und 0,044 g H_2O.
0,1182 g gaben 5,7 ccm N bei 20° und 748 mm Druck.

$C_{17}H_{13}NO_2$. Gef. C (77,55) —0,23; H (4,95) +0,4; N (5,32) +0,08%.

Analyse des Amids:
0,0946 g gaben 0,2696 g CO_2 und 0,0477 g H_2O.
0,1103 g gaben 10,3 ccm N bei 20° in 762 mm Druck.

$C_{17}H_{14}N_2O$. Gef. C (77,86) —0,13; H (5,34) +0,25; N (10,69) —0,04%.

Die Kondensation von p-Toluacetodinitril mit o-Aminoacetophenon liefert so wenig von dem zu erwartenden α-Tolyl-γ-methyl-β-cyanchinolin:



daß nur eine Stickstoffbestimmung davon ausgeführt wurde; es krystallisiert in gelblichen, bei 144° schmelzenden Nadeln.

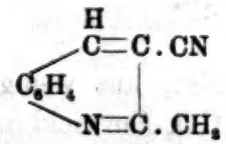
0,0716 g gaben 7 ccm N bei 23° und 758 mm Druck.

$C_{18}H_{14}N_2$. Gef. N (10,85) +0,08%.

Kondensation von Dinitrilen mit o-Aminobenzaldehyd.

Wie oben (S. 23) durch eine Gleichung veranschaulicht wurde, entstehen bei dieser Reaktion einfache Derivate des β-Cyanchinolins. — Aus Acetodinitril und o-Aminobenzaldehyd bildet sich, und zwar durch direktes Erhitzen beider auf 120° (am besten im Einschlußrohr) das

α-Methyl-β-cyanchinolin:



das aus verdünntem Alkohol oder aus Benzol–Ligroin in weißen Nadeln, bzw. Prismen von 131° Schmp. krystallisiert; es ist eine Base, aus deren salzsauren Lösung Natronlauge das reine Produkt abscheidet.

0,0868 g gaben 0,2493 g CO_2 und 0,0399 g H_2O.

0,1063 g gaben 16 ccm N bei 23° und 747 mm Druck.

$C_{11}H_8N_2$. Gef. C (78,57) —0,24; H (4,76) +0,35; N (16,67) —0,1%.

Durch Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 150° geht das Methylcyanchinolin in die entsprechende α-Methylchinolin-β-carbonsäure über, deren Amid sich hierbei nicht zu bilden scheint. Aus dem zunächst gebildeten Salz dieser Säure gewinnt man diese durch Lösen des ersteren in Ammoniak und Ausfällen mit 50prozent. Essigsäure. Je nach dem Lösungsmittel: Alkohol oder Benzol krystallisiert sie in Nadeln oder in büschelförmig geordneten Lanzetten, schmilzt bei 238°. Sie erweist sich identisch mit der aus Acetessigester und o-Aminobenzaldehyd usw. erhaltenen Chinaldincarbonsäure.[1])

0,0951 g gaben 0,2454 g CO_2 und 0,0436 g H_2O.

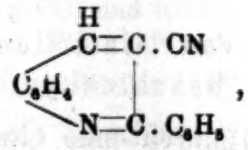
0,1184 g gaben 8,1 ccm N bei 22° und 758 mm Druck.

$C_{11}H_9NO_2$. Gef. C (70,58) —0,2; H (4,81) +0,25; N (7,48) +0,2%.

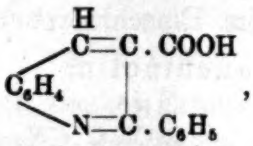
[1]) Ber. 16, 1883; 19, 37.

Aus Benzoacetodinitril und o-Aminobenzaldehyd ließ sich, am besten durch Erhitzen beider in absolutem Alkohol auf 180°, das

α-Phenyl-β-cyanchinolin:



gewinnen, das aus Alkohol in weißen, bei 193°—194° schmelzenden Nadeln krystallisierte, und sich durch Erhitzen mit Salzsäure (auf 180°) in die entsprechende Carbonsäure:



überführen ließ; sie bildet, aus wenig Alkohol krystallisiert, kleine, bei 230° (unter CO_2-Entwicklung) schmelzende Nadeln.

Analyse des Phenylcyanchinolins:

0,0931 g gaben 0,2845 g CO_2 und 0,0387 g H_2O.
0,105 g gaben 11,5 ccm N bei 21° und 757 mm Druck.

$C_{16}H_{10}N_2$. Gef. C (83,47) —0,13; H (4,35) +0,25; N (12,17) +0,19%.

Analyse der Carbonsäure:

0,1202 g gaben 6,2 ccm N bei 19° und 753 mm Druck.

$C_{16}H_{11}NO_2$. Gef. N (5,62) +0,2%.

Aus p-Toluacetodinitril und o-Aminobenzaldehyd ließ sich trotz zahlreicher Versuche das erwartete Kondensationsprodukt, p-Tolylcyanchinolin, nicht gewinnen.

IV. Einwirkung verschiedener Säuren auf Dinitrile.

(Nach Versuchen von **P. Berge**, **R. Oehler** und **E. Schletter**.)

(Hierzu Tafel I.)

So einfach die Wechselwirkung zwischen dimolekularen Nitrilen und Mineralsäuren verläuft, insofern durch diese unter Beteiligung des Wassers die Imidgruppe der ersteren durch Sauerstoff ersetzt wird, so daß Cyanketone entstehen nach der allgemeinen Gleichung:

$$R.C(NH).CH_2CN + H_2O = H_3N + RCO.CH_2CN,$$

so verwickelt kann sich diese Reaktion gestalten, wenn verschiedenartige organische Säuren zur Anwendung gelangen. Studien mit beiden Arten von Säuren hat P. Berge[1]) gemacht. Bemerkenswert sind zunächst seine erfolgreichen Versuche, die Zeitdauer der Einwirkung verdünnter Säuren verschiedener Stärke auf einige Dinitrile, die von ihnen im Sinne obiger Gleichung zersetzt werden, zu bestimmen. Die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Stärke der Säuren, also von der Wasserstoffionenkonzentration, sowie von der Natur der Dinitrile, in denen die Radikale Methyl und Phenyl, bzw. p-Tolyl zu verschiedener Geltung kommen, geht aus Berges Versuchen deutlich hervor. Die Kurven, welche den Verlauf des Vorganges unter den verschiedenen Bedingungen zeigen, lassen erkennen, daß es sich um eine normale Hydrolyse handelt.

Wird bei der Einwirkung von Säuren auf Dinitrile Wasser ausgeschlossen, so ist der Verlauf der Reaktion sehr ungleich, je nach der Natur der Säuren, sowie der Dinitrile, auch von der Temperatur abhhängig. In manchen Fällen wirkt die Säure einfach Ammoniak entziehend, so daß Kondensation von 2 Mol. Nitril eintritt, wie der früher beobachtete Fall[2]) der Bildung von 2,4-Dimethyl-3-cyan-6-aminopyridin aus 2 Mol. Acetodinitril lehrt.

---

[1]) Dissertation: Beiträge zur Kenntnis der Dinitrile (1912).

[2]) Vgl. dies. Journ. 78, 516 flg.

Andererseits verhalten sich einige α-Oxysäuren, wie Mandelsäure, bzw. Milchsäure gegen einige Dinitrile bei hoher Temperatur derart, daß durch Zusammentreten von je 1 Mol. der Komponenten unter Abspaltung von 2 Mol. Wasser Produkte entstehen, die man der fast unbekannten Klasse der Pyrrolone (s. u.) zuzurechnen hat. — Andere Oxysäuren analoger Konstitution zeigen wieder ein anderes Verhalten als Mandelsäure. Die Mannigfaltigkeit dieser Reaktionen, die besonders R. Oehler[1]) untersucht hat, wird noch dadurch gesteigert, daß nach dem Verhalten der beiden analog aus Mandelsäure einmal mit p-Toluacetodinitril, sodann mit Benzoacetodinitril entstandenen Verbindungen, die als Pyrrolonderivate anzusprechen sind, auf eine verschiedene Art der Kondensation, also auch der Konstitution beider geschlossen werden kann (s. u.). —

Zunächst sei die Wechselwirkung einiger anderer organischer Säuren mit Dinitrilen kurz besprochen. Nach Berge[2]) bildet sich durch Erhitzen von Acetodinitril mit wasserfreier Cyanessigsäure die Base (Holtzwarts): $C_8H_9N_3$ vom Schmp. 222°, also Dimethylcyanaminopyridin, bzw. ihre tautomere Form (Schmp. 159°); daneben entsteht in wechselnder Menge eine sauerstoffhaltige Verbindung von der mutmaßlichen Formel: $C_{12}H_{10}N_2O$, deren Konstitution nicht ermittelt ist. Enthält die Cyanessigsäure wenig Wasser, so bewirkt dieses die Bildung der obigem Aminopyridin entsprechenden Oxyverbindung: $C_8H_8N_2O$ (Dimethylcyanoxypyridin). — Die letztere entsteht auch als Hauptprodukt der Einwirkung von Bernsteinsäure auf Acetodinitril; das analoge Ditolylcyanoxypyridin[3]) bildet sich durch geeignetes Erhitzen von p-Toluacetodinitril und Bernsteinsäure (in alkoholischer Lösung), wobei das entstehende Wasser in Reaktion tritt (II), nachdem zuerst (I) das Aminopyridinderivat entstanden war. In Gleichung I ist für das Dinitril die Aminoform angenommen:

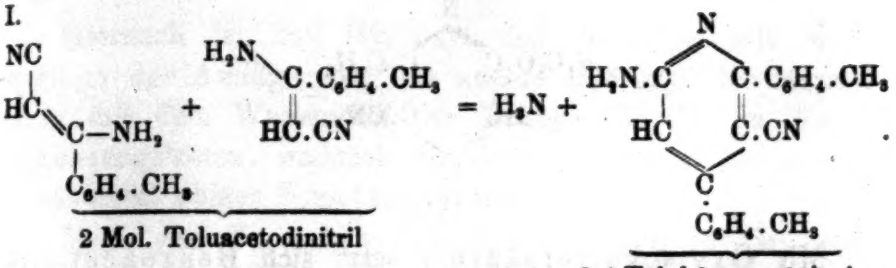
---

[1]) Dissertation: Über neue Abkömmlinge von dimolekularen Nitrilen (1911).

[2]) Dissertation S. 36 flg.

[3]) Berge, Dissertation S. 41 flg.

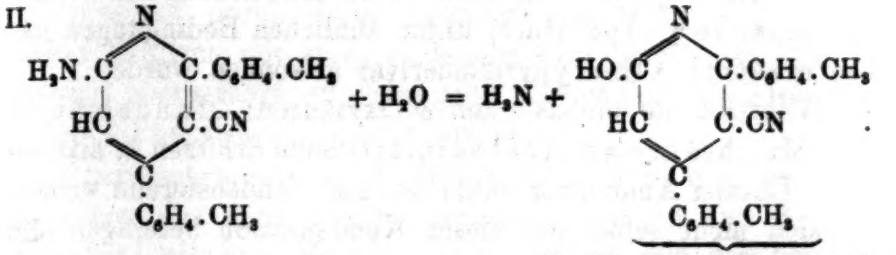
I.



2 Mol. Toluacetodinitril

2,4-Tolyl-3-cyan-6-Amino-pyridin

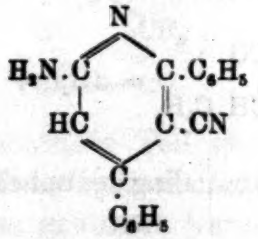
II.



2,4-Tolyl-3-cyan-6-oxypyridin

Die beiden obigen Säuren wirken also zunächst Ammoniak entziehend, sodann ersetzen sie, je nach den Bedingungen, in den primär erzeugten Aminopyridinen das Amid durch Hydroxyl, bzw. durch Äthoxyl.

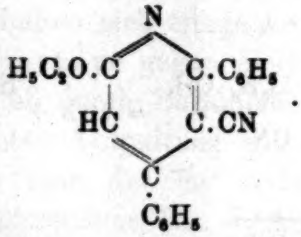
R. Oehler[1]) hat für einige α-Oxysäuren ähnliche Wirkungen festgestellt: Aus Benzoacetodinitril und Oxyessigsäure (in alkoholischer Lösung) wird in erster Linie das durch Zusammentreten zweier Moleküle des ersteren unter Verlust von 1 Mol. Ammoniak entstehende 2,4-Diphenyl-3-cyan-6-aminopyridin gebildet, analog der obigen Gleichung I:



Je nach Höhe der Reaktionstemperatur entsteht daneben durch Eintritt von Äthoxyl an Stelle des Amids 2,4-Diphenyl-3-cyan-6-äthoxypyridin:

---

[1]) Dissertation S. 15, 35 flg.

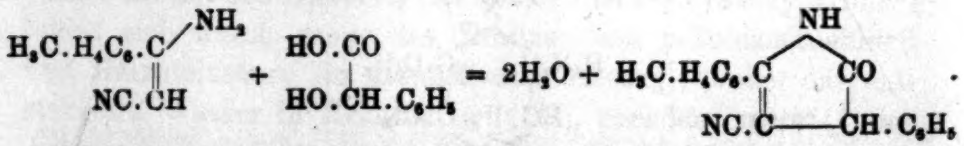


Mit Oxyisobuttersäure[1]) setzt sich Benzoacetodinitril in alkoholischer Lösung vorwiegend um in das Diphenylcyanoxypyridin, während bei Anwendung der α-Oxybernsteinsäure[2]) (Äpfelsäure) unter ähnlichen Bedingungen das oben erwähnte Äthoxypyridinderivat gewonnen wurde.

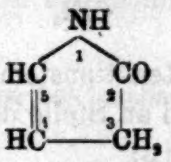
Während die einbasischen α-Oxysäuren: Mandelsäure, sowie Milchsäure auf Acetodinitril beim Erhitzen in alkoholischer Lösung Ammoniak entziehen und kondensierend wirken, also sich nicht selbst bei dieser Kondensation beteiligen und ähnlich den zuvor genannten organischen Säuren reagieren, bildet die Mandelsäure mit den gegen Säuren beständigeren gemischten Dinitrilen, dem Benzo- und dem p-Toluacetodinitril, Produkte, die aus gleichen Molekülen der Agentien entstehen, nach der Gleichung:

$$C_6H_5C(NH)CH_2CN + C_6H_5.CH.OH.COOH = 2H_2O + C_{17}H_{12}N_2O.$$

Die aus p-Toluacetodinitril und Mandelsäure erhaltene Verbindung $C_{18}H_{14}ON_2$ ist von R. Oehler[3]) untersucht worden (s. experim. Teil); nach ihrem Verhalten ist sie als 3-Phenyl-5-tolyl-4-cyan-2-pyrrolon anzusprechen, also nach folgendem Vorgange, bei dem das Dinitril in der tautomeren Aminoform reagiert, entstanden:



Dasselbe ist also ein Abkömmling des unbekannten 2-Pyrrolons:

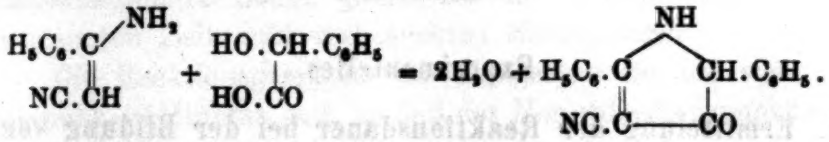


[1]) Oehler, Dissertation S. 15, 42. [2]) Das. S. 28 flg.
[3]) Dissertation S. 18 flg.

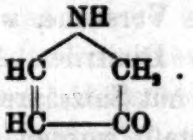
Hiernach ist das Hydroxyl des Carboxyls mit einem H-Atom der Amidgruppe, das andere Hydroxyl der Mandelsäure mit dem Wasserstoff der Gruppe CH.CN zu Wasser zusammengetreten, wodurch die Kondensation zu einem Pyrrolonderivat obiger Konstitution ermöglicht wird.

Nach den Versuchen Oehlers ließ sich in der neuen Verbindung eine Ketogruppe: C—CO—C weder mit Phenylhydrazin noch mit Hydroxylamin nachweisen; eine Veränderung der Substanz durch diese Agentien trat nicht ein. Durch starkes Erhitzen mit konz. Salzsäure wird in ihr das Cyan in Carboxyl übergeführt, zu gleich aber Kohlendioxyd abgespalten, so daß 3-Phenyl-5-tolyl-2-pyrrolon entsteht.

Überraschenderweise verhält sich nach E. Schletters[1]) Versuchen das ganz analog gebildete Produkt aus Benzoacetodinitril und Mandelsäure anders, als das bei Anwendung von p-Toluacetodinitril erhaltene, und zwar als Ketoverbindung, die durch ein umgekehrtes Eingreifen der zwei Hydroxyle der Mandelsäure in das Dinitril entstanden zu denken ist, nach folgender Gleichung:



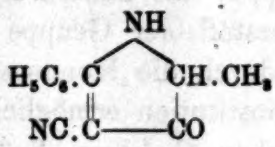
Danach ist diese Verbindung zu bezeichnen als 2,5-Diphenyl-4-cyan-3-pyrrolon, also Derivat des 3-Pyrrolons:



Wie aus dem experimentellen Teil hervorgeht, können aus diesem Körper mit Phenylhydrazin und Hydroxylamin ein Hydrazon und ein Oxim gewonnen werden. Gegen Salzsäure verhält er sich dem aus Toluacetodinitril erhaltenen gleich, indem ein 2,5-Diphenylpyrrolon erzeugt wird. — Schletters weitere Versuche haben wahrscheinlich gemacht, daß auch aus

[1]) Dissertation: Beiträge zur Kenntnis des Benzo- und des p-Toluacetodinitrils (1918).

Milchsäure und Benzoacetodinitril das entsprechende 2-Methyl-5-phenyl-4-cyan-3-pyrrolon:



gebildet wird.

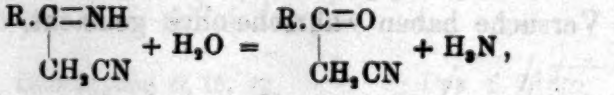
Die Beobachtungen, daß verschieden konstituierte Verbindungen aus analog zusammengesetzten Agentien: Benzo- und p-Tolu-acetodinitril mit der gleichen Oxysäure (Mandelsäure) entstehen, sind recht auffallend. Für die Verschiedenheit der zwei Pyrrolonderivate spricht noch der Umstand, daß die aus Benzoacetodinitril erhaltene Verbindung mit Essigsäureanhydrid ein Acetylderivat bildet, während ein solches aus dem Phenyltolylcyanpyrrolon nicht zu gewinnen war. Man kann sich auf Grund ähnlicher Fälle wohl vorstellen, daß der Imidwasserstoff in der Gruppierung $-NH-CHC_6H_5-CO-C\equiv$ leichter substituierbar ist, als wenn Imid mit CO verbunden ist ($-NH-CO-CH.C_6H_5-$), wie für das Tolylderivat angenommen wurde.

Experimentelles.

1. Ermittelung der Reaktionsdauer bei der Bildung von Cyanketonen.[1])

(Nach Versuchen von P. Berge.)

Durch vergleichende Versuche, welche die Umsetzung der drei leicht zugänglichen Dinitrile, Aceto-, Benzoaceto-, p-Toluaceto-dinitril mit Salzsäure zum Gegenstand hatten, war schon früher festgestellt worden, daß die beiden letzteren Dinitrile bei Anwendung verdünnter Säure in meßbarer Zeit Zersetzung in Cyanketone und Ammoniak erfahren, während Acetodinitril außerordentlich schnell hydrolysiert wird. Da diese Reaktion allgemein in sehr verdünnter Lösung zunächst eindeutig verläuft:



[1]) Berge, Dissertation S. 17flg.

so konnte man erwarten, mit verschieden starken Säuren voneinander abweichende Reaktionsgeschwindigkeiten zu ermitteln; als Zersetzungsmittel dienten **Schwefelsäure, Oxalsäure, Essigsäure.**

Als Indikator wurde Lackmus verwendet, da Methylorange bei organischen Säuren nicht anwendbar ist, und Phenolphtalein bei Gegenwart von Alkohol und Ammonsalzen versagt. Als günstigste Konzentration der Säuren zeigte sich $^1/_5$ normal. Es wurde im einzelnen so verfahren, daß von den zu diesen Versuchen besonders sorgfältig gereinigten Dinitrilen $^1/_{200}$ des Molekulargewichts in Grammen genau abgewogen und in 100 ccm Wasser (bei Acetodinitril) bzw. 70 prozent. Alkohol (bei Benzo- und Toluacetodinitril) gelöst wurde. Diese 100 ccm genau $^n/_{20}$ Dinitrillösung wurden im Thermostaten auf die jeweilige Versuchstemperatur gebracht und mit 25 ccm gleichtemperierter $^n/_5$ Säurelösung möglichst schnell vermischt. Nach bestimmten Zeiten wurden 10 ccm herauspipettiert, die nun 2,0 ccm Säure enthielten. Da mit $^n/_5$ Kalilauge zurücktitriert wurde, war die Differenz zwischen 2,0 und der Anzahl der verbrauchten Kubikzentimeter Lauge gleich der zur Ketonbildung zu dem bestimmten Zeitpunkt verbrauchten Säuremenge.

Die Reaktionsgemische mit Essigsäure färbten sich nach ungefähr 40 Minuten gelb, so daß der Neutralisationspunkt nicht mehr ohne weiteres erkannt werden konnte. Es wurde daher eine kein Dinitril enthaltende Säurelösung von bekanntem Gehalt allmählich mit der zur Neutralisation erforderlichen Menge Alkali versetzt und der so erhaltene Lackmusfarbton, durch ein Gelbfilter, das der zunehmenden Färbung der Dinitrillösung ungefähr entsprach, betrachtet, als Vergleich benutzt.

Es ergaben sich folgende Zahlenreihen, bei denen in der ersten Reihe die Zeit in Minuten angegeben ist, in der zweiten die zugegebene Kalilauge, in der dritten die verbrauchte Säure (in ccm).

I. Acetodinitril.

	Zeit	Lauge	Säure
1. Schwefelsäure, 0°	0,5	0,1	1,9
	1	0,0	2,0
2. Schwefelsäure, 20°	0,5	0,0	1,85

Acetodinitril (Fortsetzung).

	Zeit		Lauge	Säure
3. Oxalsäure, 0°	0,5		0,15	1,85
	2,0		0,1	1,9
	5		0,0	2,0
4. Oxalsäure, 20°	1		0,0	2,0
	I	II		
5. Essigsäure, 0°	0,5		0,7	1,3
		0,5	0,73	1,27
		1,5	0,42	1,58
	2		0,45	1,55
		3	0,25	1,75
	3,5		0,3	1,7
		5	0,25	1,75
	5,5		0,28	1,72
	9		0,23	1,77
		10	0,10	1,90
	15		0,2	1,8
		15	0,1	1,9
	25		0,15	1,85
		30	0,0	2,0
6. Essigsäure, 20°	0,5		0,3	1,7
	5		0,1	1,9
	10		0,0	2,0

II. Toluacetodinitril.

7. Schwefelsäure, 20°	0,5		1,0	1,0
	2		0,95	1,05
	4		0,75	1,25
	6		0,65	1,35
	11		0,53	1,47
	18		0,35	1,65
	26		0,28	1,72
	35		0,15	1,85
	50		0,1	1,9
	80		0,05	1,95
8. Schwefelsäure, 30°	I	II		
		0,5	1,15	0,85
	1		0,87	1,13
		2	0,75	1,25
	3		0,53	1,47
		4	0,45	1,55
	5		0,40	1,60
		7	0,40	1,60
	8		0,35	1,65
		12	0,30	1,70
	14		0,27	1,73
		22	0,15	1,85
		40	0,10	1,90
		60	0,05	1,95

Toluacetodinitril (Fortsetzung).

	Zeit		Lauge	Säure
	I	II		
9. Schwefelsäure, 50°		0,5	1,32	0,68
		1,5	1,28	0,72
	2,5		0,40	1,60
		3	0,40	1,60
	5		0,25	1,75
	7,5		0,22	1,78
	10		0,18	1,82
	12,5		0,15	1,85
	15		0,15	1,85
		16	0,05	1,95
	20		0,1	1,9
	30		0,05	1,95
10. Oxalsäure, 20°	0,5		1,3	0,7
	2		1,05	0,95
	5		0,95	1,05
	15		0,80	1,20
	25		0,80	1,20
	40		0,75	1,25
	60		0,70	1,30
	120		0,65	1,35
	200		0,65	1,35
	320		0,55	1,45
	I	II		
11. Oxalsäure, 50°	0,5		1,15	0,85
		1	1,1	0,9
	1,5		1,06	0,94
		2	0,95	1,05
		4	0,90	1,1
		7	0,8	1,2
		12	0,7	1,3
		20	0,65	1,35
		35	0,6	1,4
		70	0,6	1,4

Da im folgenden, wie auch im 15. Versuche doppelte Säuremenge zugesetzt wurde, enthalten die herauspippetierten 10 ccm nicht mehr 2,0 ccm Säure, sondern 3,33 ccm. In der 3. Reihe steht nun nicht mehr die Differenz zwischen 2,0, sondern zwischen 3,33 und der verbrauchten Alkalimenge. In der 4. Reihe endlich sind die mit $^6/_5$ multiplizierten Werte der 3. Reihe angegeben. Diese letzteren Zahlen dienen nur dazu, die Kurvenzeichnungen in demselben Maßstab herstellen zu können, wie bei den Versuchen mit einfacher Säuremenge.

Toluacetodinitril (Fortsetzung).

	Zeit I	Zeit II	Lauge	Säure	s. Bemerk. S. 37
12. Oxalsäure, 50° (Doppelte Menge)		0,5	2,2	1,1	1,3
		1,5	1,9	1,4	1,7
	2		1,9	1,4	1,7
		3	1,8	1,5	1,8
	4		1,7	1,6	1,9
		6	1,7	1,6	1,9
	6		1,7	1,6	1,9
	10		1,7	1,6	1,9
		15	1,7	1,6	1,9
	20		1,65	1,68	2,0
		20	1,65	1,68	2,0
13. Essigsäure, 20° (Einfache Menge)	0,5		1,8	0,2	
	3		1,6	0,4	
	6		1,5	0,5	
	10		1,5	0,5	
	17		1,4	0,6	
	25		1,4	0,6	
	35		1,35	0,65	
	50		1,25	0,75	
	80		1,25	0,75	
	140		1,25	0,75	
	200		1,25	0,75	
	350		1,10	0,90	
14. Essigsäure, 50°	0,5		1,55	0,45	
	2		1,53	0,47	
	4		1,40	0,60	
	6		1,40	0,60	
	10		1,25	0,75	
	14		1,20	0,80	
	25		1,15	0,95	
	90		1,0	1,0	
15. Essigsäure, 50° (Doppelte Menge)	1		3,1	0,23	0,28
	4		2,85	0,48	0,58
	8		2,45	0,88	1,06
	15		2,40	0,93	1,12
	25		2,32	1,01	1,21
	40		2,20	1,13	1,36
	75		1,90	1,43	1,72
	135		1,80	1,53	1,84
	225		1,70	1,63	1,96

III. Benzoacetodinitril.

	Zeit	Lauge	Säure
16. Schwefelsäure, 20°	0,5	1,25	0,75
	2	1,0	1,0
	4	0,85	1,15
	9	0,55	1,45

Benzoacetodinitril (Fortsetzung).

	Zeit	Lauge	Säure
(Schwefelsäure, 20°)	15	0,40	1,60
	25	0,30	1,70
	45	0,15	1,85
	70	0,15	1,85
	100	0,10	1,90
	130	0,0	2,0
17. Schwefelsäure, 50°	0,5	0,9	1,1
	2,5	0,55	1,45
	6	0,35	1,65
	10	0,2	1,8
	14	0,2	1,8
	20	0,1	1,9
	25	0,05	1,95
	30	0,05	1,95
	40	0,0	2,0
18. Oxalsäure, 20°	0,5	1,6	0,4
	2	1,4	0,6
	4	1,2	0,8
	6	1,1	0,9
	9	1,0	1,0
	14	1,0	1,0
	25	0,9	1,1
	60	0,85	1,15
	120	0,85	1,15
	240	0,70	1,30
	360	0,70	1,30
19. Oxalsäure, 50°	0,5	1,1	0,9
	2	1,0	1,0
	6	0,9	1,1
	15	0,8	1,2
	50	0,7	1,3
	110	0,6	1,4
	170	0,5	1,5
	230	0,45	1,55
	300	0,4	1,6
20. Essigsäure, 20°	0,5	(1,75)	(0,25)
	5	1,75	0,25
	15	1,65	0,35
	30	1,65	0,35
	60	1,50	0,50
	100	1,4	0,6
	200	1,3	0,7
	300	1,2	0,8
	420	1,2	0,8

Benzoacetodinitril (Fortsetzung).

	Zeit	Lauge	Säure
21. Essigsäure, 50°	0,5	1,7	0,3
	2	1,65	0,35
	5	1,55	0,45
	10	1,5	0,5
	20	1,5	0,5
	50	1,3	0,7
	90	1,2	0,8
	150	1,2	0,8
	210	1,15	0,85
	270	1,05	0,95
	330	0,95	1,05

Um die Ergebnisse dieser Zahlen[1]) in übersichtlicher Form wiederzugeben, wurde der Säureverbrauch graphisch dargestellt (s. Tafel I). Die Zeit (in Minuten) ist auf der Abszisse aufgetragen, die verbrauchte Säuremenge (in ccm) auf der Ordinate. Für sämtliche Kurvenzeichnungen wurde, um mühelos vergleichen zu können, derselbe Maßstab angewendet.

Die Abkürzungen bedeuten:

A = Acetodinitril.	*Ss* = Schwefelsäure.
B = Benzoacetodinitril.	*Os* = Oxalsäure.
T = Toluacetodinitril.	*Es* = Essigsäure.

Aus dem Verlauf der Kurven bzw. ihrer relativen Lage zueinander ergibt sich einmal die Verschiedenheit in der Wirkung der drei verwendeten Säuren. Durch Ostwalds umfangreiche Versuche ist die Stärke vieler Säuren, d. h. die Konzentration der Wasserstoffionen, zahlenmäßig festgelegt. Die danach erwartete Gruppierung der Kurven, die mit Schwefelsäure, Oxalsäure und Essigsäure erhalten sind, geht aus Fig. 4—7 sehr deutlich hervor; ebenso die (in Fig. 3 für das Toluacetodinitril gesondert dargestellte) Beschleunigung der Reaktion durch Erhöhung der Temperatur. Schließlich stellte man, um sich von der Zuverlässigkeit der Versuche zu überzeugen, die Veränderung fest, welche die Kurve durch Zusatz der doppelten Menge Säure erfuhr. Auch hier (Fig. 1, 2) erhielt man die erwartete bedeutende Zunahme der Geschwindigkeit.

[1]) Es mag nebenbei bemerkt werden, daß die Versuche 7, 11, 16 und 19 am besten durchzuführen waren.

Überraschend ist das Ergebnis, daß (Fig. 6, 7) stets die mit Toluacetodinitril erhaltene Kurve über der entsprechenden des Benzoacetodinitrils liegt, mit anderen Worten, daß die Bildung des Cyanmethyl-p-tolylketons unter genau gleichen Bedingungen ein wenig schneller verläuft, als die des Cyanacetophenons. Da dieser verschieden schnelle Verlauf der Reaktion seine Ursache in den Konstitutionsverschiedenheiten der Dinitrile haben muß[1]), ist also die Art der Substituenten in der Seitenkette maßgebend.

Entnimmt man den Kurven z. B. die nach 5 Minuten bei 20° von den drei Dinitrilen verbrauchten Säuremengen, die der Reaktionsgeschwindigkeit proportional sind, so ergibt sich für die in jenen enthaltenen Radikale ein Zahlenverhältnis von:

Phenyl	:	Tolyl	:	Methyl
= 0,25	:	0,44	:	1,9
~ 4	:	7	:	30.

2. Acetodinitril und Cyanessigsäure.[2])

Bei Anwendung wasserfreier Cyanessigsäure tritt die Reaktion gegen 140° unter starkem Schäumen (Ammoniakentwicklung) ein. Das Produkt ist ein Gemisch, aus dem die „Holtzwartsche Base", also Dimethylcyanaminopyridin (vgl. S. 29), isoliert werden konnte, und zwar in der tautomeren Form (159° Schmp.), die durch Natronlauge in die stabile Base von 222° Schmp. übergeht. Behandelt man die obige Schmelze mit stark verdünnter Salzsäure, so geht der basische und in Wasser lösliche Teil in Lösung, während eine Verbindung sauren Charakters hinterbleibt, der am besten aus wäßrigem Aceton in Nadeln krystallisiert, die über 220° unter starker Zersetzung schmelzen. Nach der Analyse kann ihr vielleicht die Formel $C_{12}H_{10}N_2O_2$ zugeschrieben werden (der H-Gehalt ist freilich zu hoch gefunden worden); dann könnte ihre Entstehung aus Acetodinitril nach folgender Gleichung angenommen werden:

$$3C_4H_3N_3 + 2H_2O = 4NH_3 + C_{12}H_{10}N_2O_2.$$

[1]) Versuchsfehler in dem Umfange sind nach dem vorher Gesagten völlig ausgeschlossen.

[2]) Berge, Dissertation S. 36flg.

0,0716 g gaben 0,1751 g CO_2 (H-Bestimmung unsicher).
0,1512 g gaben 17,1 ccm N bei 18,5° und 759 mm Druck.
0,0496 g gaben 5,5 ccm N bei 16° und 760 mm Druck.

$C_{13}H_{10}N_2O$. Gef. C (67,25) −0,55; N (13,08) −0,13 und 0,18%.

Die oben beschriebene Bildung der Holtzwartschen Base wurde noch durch ihr charakteristisches Platindoppelsalz und durch ihre Stickstoffbestimmung erwiesen:

0,0619 g gaben 15 ccm N bei 20° und 751 mm Druck.

$C_9H_9N_3$. Gef. N (28,6) +0,1%.

Wurden die Komponenten der obigen Reaktion nicht wasserfrei angewandt, so entstand vorwiegend das bekannte Dimethylcyanoxypyridin:

0,1172 g gaben 19,4 ccm N bei 15° und 756 mm Druck.

$C_9H_8N_2O$. Gef. N (18,9) +0,28%.

3. Dinitrile und Bernsteinsäure.[1])

Die Umsetzung beider Stoffe erfolgte im Einschlußrohr (bei 150°), und zwar in alkoholischer Lösung, nachdem die Versuche, sie ohne Lösungsmittel aufeinander wirken zu lassen, ohne Ergebnis verlaufen waren. Aus Acetodinitril und Säure wurde nur das gleiche Dimethylcyanoxypyridin, wie oben, neben bernsteinsaurem Ammon erhalten.

Ein aus Benzoacetodinitril und Bernsteinsäure gewonnenes Produkt konnte nicht entziffert werden, wohl aber entstand bei Anwendung von p-Toluacetodinitril unter gleichen Bedingungen das obigem Oxypyridinderivat analoge 2,4-Ditolyl-3-cyan-6-oxypyridin, daneben in kleinen Mengen die entsprechende Aminoverbindung (s. ob. S. 31); die Bernsteinsäure vereinigte sich mit dem bei der Reaktion gebildeten Ammoniak. Das im Rohre ausgeschiedene, mit Wasser gewaschene Produkt wurde aus einem Gemisch von Petroläther und Essigester umkrystallisiert. Die so erhaltene krystallinische, bei 265° schmelzende Verbindung hatte die Zusammensetzung des genannten Oxypyridinderivates:

0,1022 g gaben 0,2989 g CO_2 und 0,0572 g H_2O.
0,2086 g gaben 16,4 ccm N bei 12° und 752 mm Druck.

$C_{20}H_{16}N_2O$. Gef. C (80,0) −0,2; H (5,3) +0,9; N (9,3) −0,1%.

[1]) Berge, Dissertation S. 39.

Aus der Mutterlauge erhielt man Krystalle von 165° Schmp., die nach ihrem Pikrate (Schmp. 205°) die entsprechende Aminoverbindung sind:

0,1044 g des Pikrates gaben 13,8 ccm N bei 12° und 758 mm Dr.

$C_{26}H_{20}N_6O_6$. Gef. N (15,9) −0,3%.

Auch durch quantitative Zerlegung dieses Pikrates mit wäßrigem Ammoniak (Wägung des gelösten Ammonpikrates und der Base) wurden sehr angenähert stimmende Zahlen erhalten, die seine Zusammensetzung aus gleichen Mol. Ditolylcyanaminopyridin und Pikrinsäure erwiesen.

4. Einwirkung von α-Oxycarbonsäuren auf Dinitrile.

(Nach Versuchen von R. Oehler und von E. Schletter.)

Der Verlauf der hierbei beobachteten mannigfaltigen Reaktionen, die sämtlich in alkoholischer Lösung ausgeführt wurden, ist abhängig einmal von der Natur der Dinitrile, sowie der Säuren, sodann von der Temperatur. Unter den Dinitrilen nimmt das Acetodinitril wegen seiner bekannten Neigung, sich selbst zu kondensieren, eine besondere Stellung ein. Die beiden anderen, das Benzo- und das p-Tolu-acetodinitril, verhalten sich verschiedenen Oxycarbonsäuren gegenüber sehr ungleichartig. Einmal bilden auch sie, gleich dem Acetodinitril, Cyanpyridinderivate durch Kondensation unter Austritt von Ammoniak, bzw. unter Aufnahme von Wasser, ohne daß die Oxysäure sich beteiligt. Sodann ist ihr Verhalten zu Mandelsäure besonders zu beschreiben; denn hier nimmt letztere an der Bildung der neuen Produkte, der Pyrrolonderivate, unmittelbar Teil (s. Allgemeines S. 32flg).

Das Acetodinitril bildet, soweit es mit organischen Oxysäuren in Reaktion gebracht ist, mit Vorliebe die als 2,4-Dimethyl-3-cyan-6-Oxypyridin erkannte Verbindung, die auch mit anderen Säuren so leicht entsteht.

a) Benzoacetodinitril und Oxyessigsäure[1]) in alkoholischer Lösung.

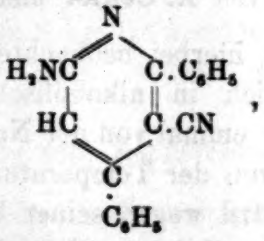
Die Wechselwirkung beider ist verschieden, und zwar abhängig von der Temperatur. Wird bei Wasserbadtemperatur ohne Druck gearbeitet (also bei etwa 80°), so entsteht neben

[1]) Oehler, Dissertation S. 35.

sich ausscheidendem oxyessigsaurem Ammon, fast ausschließlich das **2,4-Diphenyl-3-cyan-6-äthoxypyridin** (vgl. oben S. 31). Es krystallisiert aus wäßrigem Aceton in haarfeinen, bei 141°—142° schmelzenden Nadeln. Basische Eigenschaften fehlen ihm, so daß es z. B. kein Pikrat bildet.

0,1021 g gaben 0,2975 g CO_2 und 0,0508 g H_2O.
0,1023 g gaben 8,5 ccm N bei 12° und 742 mm Druck.
$C_{20}H_{16}N_2O$. Gef. C (80,0) —0,5; H (5,3) +0,25; N (9,3) +0,25%.

Es liegt nahe, anzunehmen, daß dieses Produkt erst aus einer primär entstandenen Verbindung, dem durch Kondensation von 2 Mol. Benzoacetodinitril unter Verlust von Ammoniak gebildeten Diphenylcyanaminopyridin,



hervorgegangen ist. In der Tat wird aber letzteres erst bei höherer Temperatur unter Druck in größerer Menge neben obigem Äthoxypyridinderivat erzeugt. Diese auffällige Beobachtung wird wohl dadurch zu erklären sein, daß das Ammoniak, welches beim Erwärmen im offenen Gefäß großenteils entweicht, im Einschlußrohr die Bildung der Äthoxyverbindung zum Teil verhindert oder rückgängig macht. Bei 150° bildet sich aus den beiden Komponenten ein Gemenge beider Stoffe, die dadurch von einander zu trennen sind, daß man ihre alkoholische Lösung mit gesättigter Pikrinsäurelösung versetzt. Das **Pikrat** des Diphenylcyanaminopyridins fällt als tiefgelber Niederschlag aus.

0,1226 g gaben 17,8 ccm N bei 11° und 755 mm Druck.
$C_{18}H_{13}N_3 + C_6H_3N_3O_7 = C_{24}H_{16}N_6O_7$. Gef. N (16,8) +0,3%.

Eine quantitative Zerlegung des Pikrates mit Ammoniak bestätigte seine Zusammensetzung:

0,229 g Pikrat gaben 0,115 g Ammonpikrat und 0,1258 g Base.
Gef. Pikrinsäure (45,8) +0,8 Base (54,2) +0,7%.

Die aus dem Pikrate erhaltene Base bildet Nadeln von 213° Schmp. und hat die angenommene Zusammensetzung, zu der noch $^1/_2$ Mol. Wasser hinzukommt.

0,0783 g gaben 0,2229 g CO_2 und 0,0355 g H_2O.
0,1154 g gaben 14,7 ccm N bei 12° und 751 mm Druck.

$C_{18}H_{13}N_3 . {}^1/_2 H_2O$. Gef. C (77,14) +0,5; H (5,0) +0,07; N (15,0) ∓0%.

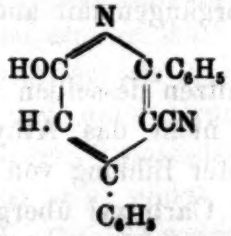
Aus der bei Gewinnung des Pikrates bleibenden Mutterlauge konnte das oben beschriebene Diphenylcyanäthoxypyridin leicht gewonnen werden. Die Analyse und sein Schmelzpunkt (141°) bestätigten die Gleichheit mit obigem Präparat (S. 44):

0,0869 g gaben 0,2545 g CO_2 und 0,0405 g H_2O.
0,1062 g gaben 8,8 ccm N bei 12° und 740 mm Druck.

$C_{20}H_{16}N_2O$. Gef. C (80,0) —0,13; H (5,3) —0,09; N (9,3) +0,23%.

b) Benzoacetodinitril und α-Oxyisobuttersäure.[1])

Abweichend von dem Verhalten der Oxyessigsäure bildet die α-Oxyisobuttersäure keines der beiden obigen Produkte; es entsteht durch Erhitzen beider Komponenten in alkoholischer Lösung bei 150° neben dem Ammonsalz der Säure nur das 2, 4-Diphenyl-3-cyan-6-oxypyridin:



gemäß den S. 31 für die Kondensation des p-Toluacetodinitrils gegebenen Gleichungen. Das in Wasser unlösliche Produkt wurde nach dem Entfärben mit Tierkohle aus wäßrigem Aceton in seideglänzenden, bei 192° schmelzenden (schon bei 143° erweichenden) Nadeln erhalten; es hat keine basischen Eigenschaften.

0,0856 g gaben 0,2493 g CO_2 nnd 0,0371 g H_2O.
0,1041 g gaben 9,5 ccm N bei 14° und 750 mm Druck.

$C_{18}H_{12}N_2O$. Gef. C (79,4) +0,03; H (4,45) +0,4; N (10,3) +0,23%.

c) Benzoacetodinitril und Oxybernsteinsäre (Äpfelsäure).[2])

Das Hauptprodukt dieser bei 140° in alkoholischer Lösung vollzogenen Reaktion ist — neben saurem äpfelsaurem Ammon —

[1]) Oehler, Dissertation S. 42.
[2]) Oehler, Dissertation S. 28.

das oben (S. 44) beschriebene 2,4-Diphenyl-3-cyan-6-äthoxypyridin; auch hier hat also Alkohol bei dem Vorgange der Kondensation von 2 Mol. Benzoacetodinitril mitgewirkt. Das äpfelsaure Salz hatte sich beim Erkalten des Rohrinhaltes abgeschieden; es wurde nach Auskochen mit Alkohol analysiert.

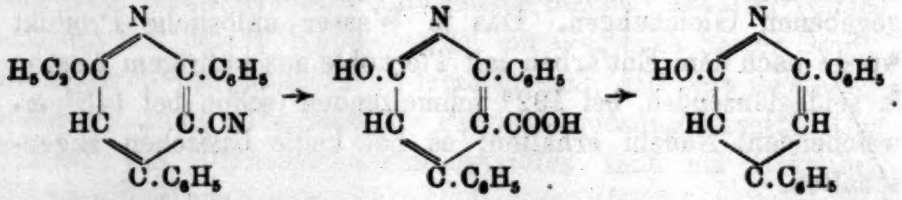
0,1338 g gaben 0,1546 g CO_2 und 0,0682 g H_2O.
0,2005 g gaben 8,0 ccm N bei 12° und 756 mm Druck.
$C_4H_9NO_5$. Gef. C (31,78) −0,27; H (5,95) −0,25; N (9,27) −0,1%.

Das Äthoxyderivat wurde aus dem alkoholischen Filtrat durch vorsichtigen Zusatz von Wasser in feinen Nadeln ausgefällt, die, aus wäßrigem Alkohol umkrystallisiert, bei 142° schmolzen.

0,0916 g gaben 0,2681 g CO_2 und 0,047 g H_2O.
0,1334 g gaben 10,9 ccm N bei 11° und 754 mm Druck.
$C_{20}H_{16}N_2O$. Gef. C (80,0) −0,18; H (5,3) +0,4; N (9,3) +0,28%.

Die Bildung dieses Äthoxyderivates entspricht genau den schon besprochenen Vorgängen mit anderen Säuren (vgl. auch Allgemeines, S. 32).

Durch starkes Erhitzen desselben mit konz. Salzsäure (im Rohr auf 200°) wird nicht das Äthyl des Äthoxyls durch Wasserstoff ersetzt (unter Bildung von Chloräthyl), sondern es wird auch das Cyan in Carboxyl übergeführt und daraus CO_2 abgespalten, so daß 2,4-Diphenyl-6-Oxypyridin entsteht:



Diesem Pyridinderivat ist nach Analogie mit ähnlichen Bildungsweisen anderer Oxypyridine die obige Zusammensetzung beizulegen. Ein isomeres 2,6-Diphenyl-4-Oxypyridin von anderen Eigenschaften ist schon bekannt; sonst wäre bei anderem Verlaufe der Kondensation des Benzoacetodinitrils dessen Bildung nicht unmöglich gewesen.

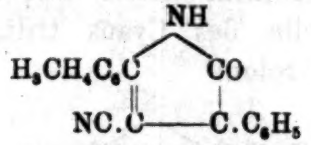
Das 2,4-Diphenyl-6-oxypyridin krystallisiert aus wäßrigem Alkohol oder Aceton in feinen, bei 208° schmelzenden Nadeln; es löst sich in kochender verdünnter Natronlauge, scheidet sich aber beim Erkalten wieder aus.

0,1183 g gaben 0,3566 g CO_2 und 0,0598 g H_2O.
0,1233 g gaben 6,3 ccm N bei 21° und 748 mm Druck.

$C_{17}H_{13}NO$. Gef. C (82,6) —0,35; H (5,3) +0,35; N (5,6) +0,09%.

d) p-Toluacetodinitril und Phenyl-α-oxyessigsäure (Mandelsäure).[1])

Diese beiden Verbindungen setzen sich durch zweistündiges Erhitzen äquimolekularer Mengen in alkoholischer Lösung auf 150° (im Rohr) um und liefern unter Austritt von 2 Mol. Wasser das neue Produkt 3-Phenyl-5-tolyl-2-pyrrolon:



(s. Einleitung S. 32), das sich größtenteils abscheidet. Durch Digerieren der in viel Alkohol gelösten Substanz mit Tierkohle, vorsichtiges Verdünnen mit Wasser und langsames Verdunsten erhält man dasselbe in feinen Nadeln, die schon bei 150° zu erweichen beginnen, aber erst bei 200° durchgeschmolzen sind; es ist unlöslich in Wasser, schwer in Äther und Benzol löslich.

Es sei bemerkt, daß ohne Druck, beim Sieden der in Alkohol gelösten Substanzen: Toluacetodinitril und Mandelsäure, sich das Pyrrolonderivat nicht bildet.

0,1202 g gaben 0,3486 g CO_2 und 0,0595 g H_2O.
0,2302 g gaben 20,4 ccm N bei 12° und 732 mm Druck.

$C_{18}H_{14}N_2O$. Gef. C (78,8) +0,25; H (5,1) +0,4; N (10,2) +0,3%.

Das obige Pyrrolonderivat gibt in weingeistiger Lösung mit einer gesättigten alkoholischen Pikrinsäurelösung ein schwer lösliches ockergelbes Pikrat, aus gleichen Molekülen beider bestehend: $C_{18}H_{14}N_2O.C_6H_3N_3O_7$.

0,1098 g gaben 13,4 ccm N bei 17° und 753 mm Druck.

$C_{24}H_{17}N_5O_8$. Gef. N (13,9) —0,04%.

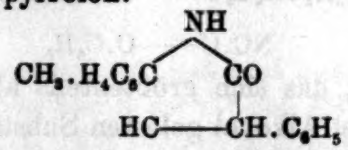
0,2135 g, mit wäßrigem Ammoniak zerlegt, lieferten im Filtrate 0,1027 g pikrinsaures Ammon, auf dem Filter 0,1162 g Pyrrolonderivat: daraus ergeben sich 44,8% Pikrinsäure (berechnet 45,5%) und 54,5% Base (berechnet 54,45%).

Um die Frage zu entscheiden, ob das vorliegende Pyrrolonderivat eine Ketoverbindung sei, wurde die Einwirkung von

[1]) Oehler, Dissertation S. 18ff.

salzsaurem Hydroxylamin und von Phenylhydrazin (in alkoholischer Lösung) mehrfach sorgsam untersucht; es gelang aber nicht, außer der unveränderten Substanz ein Produkt zu fassen. Diese negativen Versuche, sowie die Unmöglichkeit, mit Essigsäureanhydrid ein Acetylderivat zu gewinnen, sprechen deutlich für die S. 32 u. vor. S. angenommene Konstitution, wonach die Verbindung eine 3-Phenyl-5-tolyl-4-cyan-2-pyrrolon ist.

Aus diesem kann das Cyan durch mehrstündiges Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 200° carboxyliert werden, doch wird bei der hohen Temperatur weiter CO_2 abgespalten, so daß Wasserstoff an Stelle des Cyans tritt. Das entstandene 3-Phenyl-5-tolyl-2-pyrrolon:



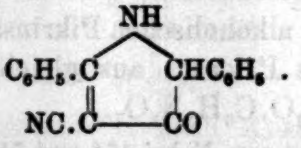
kann aus dem Rohrinhalte durch Fällen mit Wasser und mehrmaliges Umkrystallisieren aus wäßrigem Alkohol oder Aceton in feinen weißen Nadeln von 235°—237° Schmp. erhalten werden.

0,1181 g gaben 0,3504 g CO_2 und 0,067 g H_2O.
0,1498 g gaben 7,4 ccm N bei 20° und 751 mm Druck.

$C_{17}H_{15}NO$. Gef. C (81,9) —0,9; H (6,0) +0,35; N (5,6) —0,05%.

e) Benzoacetodinitril und Mandelsäure.[1])

2,5-Diphenyl-4-cyan-3-pyrrolon:



Der unerwartete Verlauf dieser der obigen analogen Reaktion ist schon in der Einleitung (S. 33) erörtert worden. Die Darstellung des neuen Pyrrolonderivates geschieht genau so wie die des im vorigen Abschnitte beschriebenen. Im Rohr schieden sich gelbe Krystalle reichlich ab, die, abgesaugt, aus Alkohol mittels Tierkohle in weißen Nadeln erhalten wurden. Ihr Schmelzpunkt ist unscharf; sie erweichen gegen 200° und

[1]) E. Schletter, Dissertation S. 15ff.

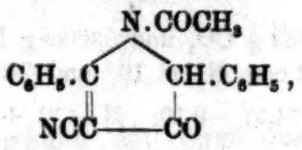
sind erst bei 230° geschmolzen. Sie lösen sich leicht in Essigester, Chloroform, schwer in Äther, Benzol, Ligroin, kaum in Wasser.

0,1046 g gaben 0,3042 g CO_2 und 0,0443 g H_2O.
0,0914 g gaben 8,8 ccm N bei 21° und 751 mm Druck.

$C_{17}H_{12}N_2O$. Gef. C (78,46) −0,19; H (4,62) +0,07; N (10,77) +0,1%.

Versuche mit Essigsäureanhydrid, Phenylhydrazin, Hydroxylamin, die bei Tolylphenylcyanpyrrolon kein Ergebnis gehabt hatten, gaben, mit dem Diphenylcyanpyrrolon ausgeführt, die erwarteten Derivate.

Acetyldiphenylcyanpyrrolon:

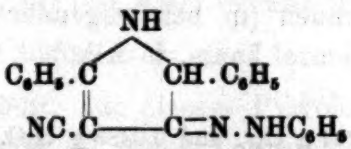


wird in guter Ausbeute durch Kochen des obigen Pyrrolonderivates mit Acetanhydrid aus 50prozent. Alkohol (mittels Tierkohle) in schwach gelblichen Prismen erhalten, die bei 134° schmelzen. Seine Löslichkeit entspricht der der Muttersubstanz.

0,0919 g gaben 0,25 g CO_2 und 0,046 g H_2O.
0,0916 g gaben 7,7 ccm N bei 16° und 757 mm Druck.

$C_{19}H_{14}N_2O_2$. Gef. C (75,5) −0,2; H (5,0) +0,55; N (9,28) +0,2%.

Diphenylcyanpyrrolonphenylhydrazon:

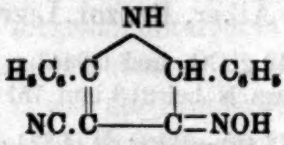


entsteht durch Erhitzen des Diphenylcyanpyrrolons mit einem Überschuß von Phenylhydrazin, wird aber nur in geringer Menge rein erhalten, da beim Behandeln des Produktes mit Äther (worin es schwer löslich ist), mit mäßig verdünnter Essigsäure und durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus 50prozent. Alkohol (und Tierkohle) sehr starke Verluste eintreten. Schließlich wurde nur eine geringe Menge in feinen, grau gefärbten Nadeln gewonnen (die sich bei 260° zersetzen). Nach der Stickstoffbestimmung erwies sich die Substanz als nicht völlig rein.

0,0962 g gaben 13,2 ccm N bei 16° und 750 mm Druck.

$C_{23}H_{18}N_4$. Gef. N (16,0) −0,4%.

Dagegen wurde das Oxim des Diphenylcyanpyrrolons:

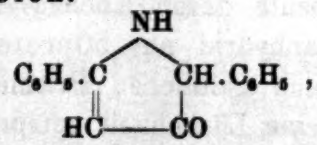


in besserer Ausbeute rein erhalten, und zwar durch Erhitzen des Pyrrolons mit salzsaurem Hydroxylamin in methylalkoholischer Lösung auf 150°. Das ausgeschiedene, mit Wasser behandelte Produkt lieferte aus Weingeist schwach gelbliche Nadeln, die sich oberhalb 170°, ohne richtig zu schmelzen, zersetzten.

0,0948 g gaben 0,2589 g CO_2 und 0,0394 g H_2O.
0,1216 g gaben 15,3 ccm N bei 10° und 749 mm Druck.

$C_{17}H_{13}N_3O$. Gef. C (74,5) −0,13; H (4,3) +0,3; N (14,83) +0,3%.

Diphenylpyrrolon:

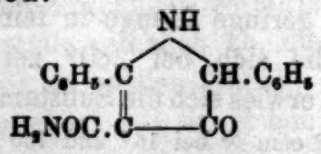


ist das Produkt der Zersetzung seines Cyanderivates durch konz. Salzsäure (im Rohr bei 200°); die dabei entstandene Kohlensäure, sowie Ammoniak wurden nachgewiesen. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Weingeist ließ sich mit Hilfe von Tierkohle die neue Verbindung in weißen, bei 205° schmelzenden Nadeln gewinnen (in befriedigender Ausbeute); sie ist in Wasser, Äther, Benzol kaum, in Alkohol, Chloroform, Toluol löslich.

0,098 g gaben 0,294 g CO_2 und 0,0483 g H_2O.
0,1524 g gaben 7,7 ccm N bei 16° und 760 mm Druck.

$C_{16}H_{11}NO$. Gef. C (82,12) −0,28; H (5,5) −0,02; N (5,95) −0,1%.

Wird das Diphenylcyanpyrrolon mit alkoholischem Kali auf 150° (im Rohr) erhitzt, so geht in der Hauptsache eine Umwandlung des CN in $CONH_2$ vor sich, so daß Diphenylcarbaminopyrrolon:



entsteht; es wird durch Umkrystallisieren aus Essigsäure und

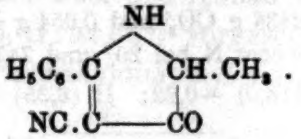
aus Weingeist (mit Tierkohle) in kleinen, bei etwa 255° unter Zersetzung schmelzenden Prismen erhalten.

0,1136 g gaben 0,3056 g CO_2 und 0,0514 g H_2O.
0,1264 g gaben 11,4 ccm N bei 15° und 752 mm Druck.

$C_{17}H_{14}N_2O_2$. Gef. C (73,57) −0,2; H (5,04) −0,01; N (10,1) +0,27%.

f) Benzoacetodinitril und Milchsäure (α-Oxypropionsäure).

2-Methyl-5-phenyl-4-cyan-3-pyrrolon:

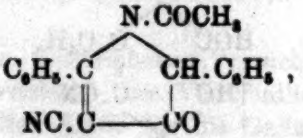


Die Wechselwirkung der zwei oben genannten Verbindungen verläuft offenbar analog der von Benzoacetodinitril und Phenyl-α-oxyessigsäure. Zur Darstellung des neuen Pyrrolonderivates wurden äquimolekulare Mengen der Komponenten im Rohr mit absol. Alkohol auf 150° erhitzt. Das krystallinische Produkt, durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Weingeist (mit Tierkohle) gereinigt, bildet kleine, gegen 170° unter Zersetzung schmelzende Nadeln (in Wasser, Äther, Benzol kaum, in Alkohol, Chloroform, Essigester ziemlich leicht löslich).

0,0924 g gaben 0,2452 g CO_2 und 0,0476 g H_2O.
0,0833 g gaben 10,1 ccm N bei 15° und 751 mm Druck.

$C_{12}H_{10}N_2O$. Gef. C (72,7) −0,33; H (5,55) +0,17; N (14,05) −0,1%.

Es gelang nicht, aus diesem Pyrrolonderivat ein Phenylhydrazon oder Oxim zu fassen (wegen starker Verschmierung der Produkte); dagegen wurde das Acetylderivat:

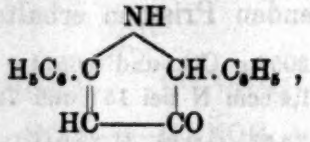


mittels Acetanhydrid in Krystallen gewonnen, die bei 185° unter Bräunung schmolzen.

0,1109 g gaben 0,3091 g CO_2 und 0,0561 g H_2O.
0,1097 g gaben 10,9 ccm N bei 13° und 760 mm Druck.

$C_{14}H_{12}N_2O_2$. Gef. C (76,3) −0,28; H (5,45) +0,15; N (11,66) +0,02%.

2-Methyl-5-phenyl-3-pyrrolon:

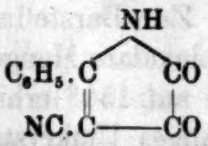


wurde in gleicher Weise durch Erhitzen des obigen Cyanpyrrolonderivates mit konz. Salzsäure (auf 200°) gewonnen, wie das Diphenylpyrrolon (S. 50); ebenso gereinigt bildet es schwach gelbliche Nadeln, die gegen 215° unter teilweiser Zersetzung schmelzen (Löslichkeit ähnlich der des Diphenylpyrrolons).

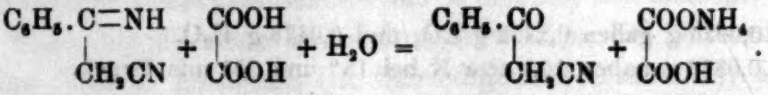
0,1024 g gaben 0,2836 g CO_2 und 0,054 g H_2O.
0,0952 g gaben 6,8 ccm N bei 20° und 747 mm Druck.

$C_{11}H_{11}NO$. Gef. C (76,0) −0,62; H (6,35) −0,5; N (8,0) +0,04%.

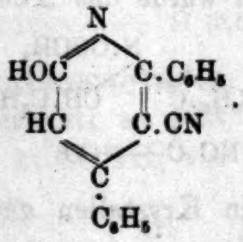
Versuche, Oxalsäure mit Benzoacetodinitril (in alkoholischer Lösung) zu einer Diketoverbindung:



zu kondensieren, schlugen fehl. Bei 100° vollzieht sich die Wechselwirkung beider unter Bildung von Cyanacetophenon und saurem oxalsauren Ammon[1]):



Bei 170° tritt wahrscheinlich neben dieser Reaktion durch Kondensation von 2 Mol. Dinitril unter Abspaltung von Ammoniak Bildung von 2,4-Diphenyl-3-cyan-6-oxypyridin[2]) ein (vgl. S. 45):



---

[1]) Oehler, Dissertation S. 46.
[2]) Schletter, Dissertation S. 30.

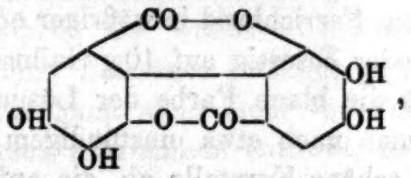
Zur Kenntnis der Gallussäure[1]);

von

Erw. Schwenk.

(Aus der k. k. Versuchsstation für Lederindustrie in Wien.)

Durch die glänzenden Untersuchungen von J. Herzig[2]) und seinen Mitarbeitern über den Abbau der Tetramethylellagsäure ist der von E. Graebe[3]) vorgeschlagenen Formel der Ellagsäure (Tetraoxybiphenyldimethylolid),



ein großer Grad der Wahrscheinlichkeit verliehen worden. Ein durchsichtiger Aufbau dieses für die Chemie der Gerbstoffe interessanten Stoffes ist aber noch nicht ausgeführt worden. Die bisher bekannt gegebenen Synthesen dieser Substanz führen in einer Operation gleich bis zur Ellagsäure. Es erschien wünschenswert, zu versuchen, ob es möglich wäre, die der Ellagsäure zugrunde liegende Hexaoxydiphenyldicarbonsäure oder ein solches Derivat derselben darzustellen, aus dem diese Säure durch eine einfache Operation erhalten werden könnte. Sie müßte durch Wasserverlust in Ellagsäure übergehen.

Ich untersuchte deshalb, neben anderen Reaktionen, die bisher ergebnislos blieben, die Einwirkung von Eisenchlorid auf Gallussäure und ihren Methylester in der Hoffnung, daß

---

[1]) Die im folgenden beschriebenen Versuche müssen aus äußeren Gründen unterbrochen werden. Ihre Veröffentlichung geschieht einerseits, weil die dargestellten Stoffe für die Gallussäurechemie Interesse haben dürften, andererseits, weil in letzter Zeit auch von anderer Seite über die Oxydation der Phenole gearbeitet wird. Vgl. R. Pummerer und F. Frankfurter [Ber. 47, 1472 (1914)], sowie eine demnächst erscheinende Arbeit von A. Jolles [Ber. 1914] (nach einer privaten Mitteilung von Herr Prof. Jolles).

[2]) Literatur siehe: E. Abderhalden, Biochem. Handlexikon. Bd. 7. 1. Hälfte. S. 11. [3]) Ber. 36, 212 (1903).

analog der Bildung von β-Dinaphtol aus β-Naphtol die gesuchte Diphenylcarbonsäure entstehen würde. Tatsächlich wurde aber nur bei der Einwirkung des Eisenchlorids auf den Gallussäuremethylester und nur in geringer Ausbeute (etwa 20%) Ellagsäure erhalten. Zwischenprodukte waren in keinem Falle zu fassen. Es erscheint auffallend, daß die Einwirkung auf Gallussäure keine Spur von Ellagsäure ergab, wo doch anzunehmen wäre, daß die veresterte Carboxylgruppe die Reaktion eher hindern müßte, als die freie.

Einwirkung von Ferrichlorid auf Gallussäure.

Kocht man Gallussäure unter Rückfluß mit dem doppelten Gewicht an reinem Ferrichlorid in wäßriger oder Eisessiglösung (50 ccm Wasser oder Eisessig auf 10 g Gallussäure), so schlägt nach einiger Zeit die blaue Farbe der Lösung in eine braunrote um. Läßt man nach etwa einstündigem Kochen erkalten, so scheiden sich schöne Krystalle ab, die auf der Nutsche abgesaugt und am besten mit verdünnter Salzsäure gewaschen werden, bis die Waschflüssigkeit nicht mehr gelb abläuft. Die Substanz zeigt eine violette Farbe, die sie auch beim wiederholten Umkrystallisieren aus salzsäurehaltigem Wasser oder Eisessig beibehält und ist, bis auf analytisch nicht nachweisbare Spuren, eisenfrei. Ihre Lösungen sind schön rot gefärbt und unterscheiden sich auch durch die Reaktion mit Ammoniak (Dunkelrotfärbung) von denen reiner Gallussäure. Der unscharfe Schmelzpunkt der Krystalle liegt nur etwas höher als der der Gallussäure. Erst das Umkrystallisieren unter Zusatz von Tierkohle gab rein weiße Krystalle. Die beiden Substanzen ergaben bei der Verbrennung auf Gallussäure stimmende Zahlen.

I. Rotgefärbte Krystalle (bei 140° getrocknet), Schmp. 225°—231° unter Zersetzung.
0,1552 g gaben 0,2797 g CO_2 und 0,0540 g H_2O.

II. Entfärbte Krystalle (bei 140° getrocknet), Schmp. ca. 220° unter Zersetzung.
0,1135 g gaben 0,2040 g CO_2 und 0,0400 g H_2O.

	Berechnet für $C_7H_6O_5$:	Gefunden: I.	II.
C	49,39	49,15	49,02 %
H	3,56	3,89	3,94 „ .

Es scheint sich also nur um eine sehr hartnäckig zurückgehaltene Beimengung von ähnlicher Zusammensetzung wie Gallussäure selbst zu handeln.[1]) Vgl. S. 56 Fußnote 2.

Einwirkung von Ferrichlorid auf Gallussäuremethylester.

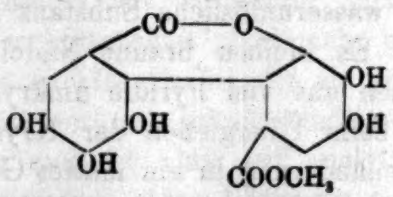
Wenn man 10 g Gallussäuremethylester[2]) mit 20 g Ferrichlorid in 50 ccm Wasser löst und die tintenähnliche Lösung unter Rückflußkühlung am Sandbad kocht, so schlägt ihre blaue Farbe nach einiger Zeit in ein Dunkeloliv um und es beginnt die Ausscheidung feiner Nädelchen, die die Flüssigkeit zu heftigem Stoßen bringen. Nach dem Abkühlen gesteht die Flüssigkeit zu einem Krystallbrei, der scharf abgesaugt und dann am besten mit verdünnter Salzsäure so lange gewaschen wird, bis die abfließende Flüssigkeit nicht mehr von Ferrichlorid gefärbt erscheint. Ist dieses vollkommen entfernt, so kann man auch mit Wasser nachwaschen, während bei Gegenwart von Eisenchlorid die sonst wasserunlösliche Substanz mit blauer Farbe in Lösung geht. Es bleiben braune Nädelchen zurück, die nach dem Trocknen aus viel Pyridin umkrystallisiert werden. Man beobachtet beim Übergießen der Krystalle mit reinem Pyridin eine Farbenänderung in ein mattes Graugrün und eine bedeutende Volumszunahme. Aus dem Lösungsmittel krystallisieren schöne Nadeln, die beim Befeuchten mit Wasser ihren Glanz verlieren und ihre goldbraune Farbe in ein lebhaftes Gelbgrün verändern. Die angesäuerte Mutterlauge läßt noch einen geringen Anteil Substanz ausfallen. Erst beim längeren Trocknen bei 145° verlieren die Nadeln die letzten Spuren von Pyridin und nehmen eine lebhafte ockergelbe Farbe an. Löst man sie in Alkali, so erhält man eine schön grüngelbe Lösung, aus welcher durch Säure die Substanz in fast weißen Flöckchen ausgeschieden wird, die auch beim Trocknen ihre

---

[1]) Auch Tannin verhält sich ähnlich, jedoch ist die so erhaltene Gallussäure nur wenig gefärbt.

[2]) Der Gallussäuremethylester wurde nach der Vorschrift von E. Fischer dargestellt. Er krystallisiert, ebenso wie dies Biddle und Kelley (Chem. Centr. 1912, II, S. 1022) vom Äthylester angeben, in wasserhaltigen ($^1/_2$ und 1 Mol.) Nadeln aus Wasser, oder aus Alkohol in wasserfreien Rauten.

Farbe nicht vertiefen. Einmal gelang es mir auch, die Substanz in weißen, gut ausgebildeten Nadeln direkt aus Pyridin zu erhalten. Doch färbten sich diese beim Stehen an der Luft von selbst nach einiger Zeit gelb. Tropft man zu einigen Krystallen auf dem Uhrglas konzentrierte Salpetersäure, so bleiben sie größtenteils ungelöst und nur einige Stäubchen geben die Grießmeyersche Reaktion (Auflösung unter vorübergehender Dunkelfärbung, schön himbeerrote Farbe beim Verdünnen mit Wasser). In den gewöhnlichen Lösungsmitteln ist die Substanz nicht löslich, doch wird sie von wäßrigen Ferrichloridlösungen unter Blaufärbung aufgenommen. Nach der Analyse könnte es sich vielleicht um ein Gemenge von Ellagsäure mit der gesuchten Hexaoxydiphenyldicarbonsäure handeln. Mehr Wahrscheinlichkeit hat vielleicht mit Rücksicht auf die Bildung aus Gallussäuremethylester, auf die hohe Trockentemperatur und das verwendete Lösungsmittel die Annahme, daß die Beimengung der noch nicht dargestellte Luteosäuremethylester



(Pentaoxybiphenylmethylolidcarbonsäuremethylester) ist. Ausbeute etwa 2 g aus 10 g Ester.

I. 0,1299 g Substanz[1]) gaben 0,2613 g CO_2 und 0,0336 g H_2O.
II. 0,1144 g gaben 0,2268 g CO_2 und 0,0271 g H_2O.
III. 0,1091 g gaben 0,2153 g CO_2 und 0,0271 g H_2O.

	Berechnet für $C_{14}H_8O_8$ (Ell.),	für $C_{15}H_{10}O_9$ (Lut.):	Gefunden: I.	II.	III.
C	55,62	53,87	54,86	54,49	53,82 %
H	1,98	3,02	2,89	2,65	2,78 „ .

Führt man die eben beschriebene Reaktion in Eisessig mit den gleichen Gewichtsmengen aus, so verläuft die Einwirkung ähnlich.[2]) Man erhält auch hier nach dem Abkühlen

[1]) Verschiedene Präparate.

[2]) Einmal schieden sich hier, als zum Erkalten längere Zeit stehen gelassen wurde, tief rot gefärbte, in Drusen stehende Krystallnadeln ab, die durch Auskochen mit Eisessig von der Ellagsäure getrennt werden

einen Brei von Krystallnädelchen, der ebenso wie oben behandelt wird. Nach dem Umkrystallisieren aus viel Pyridin gewinnt man goldbraune Nädelchen, die sich beim Befeuchten mit Wasser so wie eben beschrieben verhalten. Sie geben die Grießmeyersche Reaktion sehr schön. Ausbeute etwa 1 g aus 10 g Ester. Die Analyse gab auf Ellagsäure (Tetraoxybiphenyldimethylolid) weisende Zahlen.

I. 0,1144 g gaben 0,2312 g CO_2 und 0,0258 g H_2O.
II. 0,1110 g gaben 0,2260 g CO_2 und 0,0244 g H_2O.

	Berechnet für $C_{14}H_8O_8$:	Gefunden: I.	II.
C	55,62	55,12	55,53 %
H	1,98	2,52	2,46 „ .

Anschließend seien noch einige entweder noch nicht oder unrichtig beschriebene Gallussäurederivate erwähnt.

Triacetylgallussäuremethylester.

Man erhält diese Substanz nach dreistündigem Kochen des Gallussäuremethylesters mit Essigsäureanhydrid und dem Eingießen in heißes Wasser in schönen rautenförmigen Krystallen, die sich aus Alkohol umkrystallisieren lassen und bei 120°—122° schmelzen. In Wasser und Äther ist die Substanz nicht, in Alkohol und Eisessig in der Wärme leicht, schwer in der Kälte, und in Aceton ziemlich leicht in der Kälte löslich. In Acetonlösung scheint beim längeren Kochen eine Reaktion mit Ferrichlorid einzutreten, während in Wasser oder Eisessig die Substanz zum größten Teil unangegriffen bleibt. Mit Alkalien tritt erst bei längerer Einwirkung, rascher bei Gegenwart von Alkohol unter Verseifung eine tiefrote Färbung ein. Ausbeute an reiner Substanz 85% der Theorie.

I. 0,2632 g gaben 0,5252 g CO_2 und 0,1146 g H_2O.
II. 0,1526 g gaben 0,3011 g CO_2 und 0,0651 g H_2O.

	Berechnet für $C_{14}H_{14}O_8$:	Gefunden: I.	II.
C	54,17	54,42	53,81 %
H	4,55	4,87	4,77 „ .

konnten. Zur weiteren Untersuchung war die Menge zu gering. Es sei darauf hingewiesen, daß diese Substanz nach ihrem Verhalten vielleicht mit der hartnäckigen Verunreinigung der Gallussäure im erstbeschriebenen Versuch identisch sein könnte.

Der Triacetylgallussäuremethylester ist gegen die Einwirkung von Brom in Lösungsmitteln sehr resistent. Erst im direkten Sonnenlicht oder im Licht der Bogenlampe tritt Reaktion unter Entweichen von Bromwasserstoff ein. Übergießt man den Ester mit einer ätherischen Auflösung von 1 Mol. Brom und läßt (nicht im Sonnenlicht) stehen, so wird die Masse nach dem Verdunsten des Äthers ölig und schließlich nach dem völligen Verschwinden der Rotfärbung wieder fest, wobei ein eigentümlich scharfer, die Schleimhäute reizender Geruch, der an den des Essigsäureanhydrids erinnert, auftritt. Versucht man die Reaktion, etwa durch Erwärmen der chloroformischen Aufschwemmung, zu befördern, so erhält man gelbe zähflüssige Öle, denen ebenfalls dieser Geruch anhaftet. Das oben erwähnte feste Reaktionsprodukt löst sich bis auf geringe Mengen unangegriffener Substanz in Äther auf und kann schließlich aus Wasser in langen weißen Nadeln vom Schmp. 190° gewonnen werden. Aus Alkohol krystallisiert es in Rauten. Die Analyse ergab auf den Gallussäuremethylester stimmende Zahlen. Ausbeute ca. 60% der Theorie.

0,1588 g (exsiccatortrocken) gaben 0,2772 g CO_2 und 0,0732 g H_2O.

Berechnet für $C_8H_8O_5.H_2O$:		Gefunden:
C	47,50	47,60 %
H	5,00	5,16 „ .

Es tritt also Verseifung ein, obgleich sich der Triacetylgallussäureester selbst gegen Kochen mit konzentrierter Salzsäure indifferent verhält.[1]) Konzentrierte Salpetersäure wirkt größtenteils oxydierend, während verdünnte Salpetersäure zu nitrieren scheint.

Triacetylgallussäureäthylester.

Dieser Ester wurde aus dem Gallussäureäthylester so wie der entsprechende Methylester erhalten und krystallisiert im Gegensatz zu der Angabe von E. Schiff[2]), der ihn als Öl

[1]) Vgl. hierzu A. F. Dean und M. Nierenstein, Ber. 46, 3877 (1913), die eine ähnliche Beobachtung gemacht haben. Der Eintritt des Broms scheint „sterisch behindert" zu sein; bromiert man zuerst, so läßt sich ebenso wie in dem zitierten Beispiel das vollständig acetylierte Bromprodukt gewinnen.

[2]) Abderhalden, a. a. O. S. 17.

erhalten haben will, sehr schön in wohlausgebildeten Rauten. Ausbeute 63% der Theorie. Schmp. 123°—125°.

0,2086 g gaben 0,3265 g CO_2 und 0,0971 g H_2O.

Berechnet für $C_{15}H_{16}O_8$:		Gefunden:
C	55,53	55,76 %
H	4,98	5,21 „ .

Dibromgallussäuremethylester.

Diese Substanz hat Biétrix[1]) schon beschrieben. Er ging dabei vom Gallussäuremethylester aus, von welchem er aber angibt, daß er bei 102° sintert und bei 112° schmilzt. Er scheint daher auch nur einen unreinen bromierten Ester erhalten zu haben. Mein auf demselben Wege erhaltenes Präparat schmolz nicht wie das von Biétrix beschriebene bei 139°, sondern sinterte bei 155° und war bei 160°—161° geschmolzen. Je nach dem Grade der Trocknung erhält man Präparate mit einem halben oder einem Molekül Krystallwasser. Ebenso wie die zugrunde liegende Dibromgallussäure ist dieser Methylester in nicht völlig reinem Zustande gegen Kochen in konzentrierter wäßriger Lösung sehr empfindlich. Er geht hierbei in ein tiefbraungelb gefärbtes Öl über, aus dem sich der Ester nur in geringer Menge nach langem Stehen wieder abscheidet. Erst nach sehr oft wiederholtem Umkrystallisieren konnten rein weiße Nadeln erhalten werden. Ausbeute ca. 57% der Theorie.

I. 0,1443 g (exsiccatortrocken) gaben 0,1438 g CO_2 u. 0,0275 g H_2O.
II. 0,1604 g (exsiccatortrocken) gaben 0,1611 g CO_2 u. 0,0316 g H_2O.
III. 0,2218 g (exsiccatortrocken) gaben 0,2368 g AgBr.
IV. 0,1547 g (exsiccatortrocken) gaben 0,1665 g AgBr.

	Berechnet für $C_9H_8Br_2O_8 \cdot {}^1/_2 H_2O$:	Gefunden: I.	II.	III.	IV.	
C	27,36	27,18	27,40	—	—	%
H	2,02	2,13	2,20	—	—	„
Br	45,56	—	—	45,43	45,80	„ .

Der Versuch, auf demselben Wege (Einwirkung von 1 Mol. Brom) unter verschiedenen Abänderungen zum Monobromgallussäureester zu gelangen, versagte vollständig. Es trat zwar stets eine stürmische Reaktion ein, die aber neben dem Ausgangs-

[1]) Bull. Soc. Chim. (3) 7, 623 (1892).

produkt nur wieder den Dibromgallussäureester lieferte, wie die Analyse und der Schmelzpunkt zeigten.

0,1584 g (exsiccatortrocken) gaben 0,1588 g CO_2 und 0,0300 g H_2O.

Berechnet für $C_8H_8Br_2O_5 . {}^1/_2 H_2O$:		Gefunden:
C	27,36	27,25 %
H	2,02	2,12 „ .

Triacetyldibromgallussäuremethylester.

Man kocht Dibromgallussäuremethylester mit überschüssigem Essigsäureanhydrid mindestens 3 Stunden lang und gießt dann in heißes Wasser ein. Das zuerst ölige Produkt erstarrt bald zu schön ausgebildeten weißen Rauten, die in Wasser und Äther unlöslich, in Amylacetat ziemlich, in Alkohol und Eisessig schwer löslich sind. Schmp. 150°—152°, Ausbeute ca. 74%. Alkali löst nur äußerst wenig bei längerem Stehen, wobei sich die Lösung tiefrot färbt. Ferrichlorid wirkt auf die Substanz nicht ein. Ihre Analyse gab auch noch nach mehr als zehnmaligem Umkrystallisieren Werte, die für Kohlenstoff meist außerhalb der Fehlergrenze unter und für Wasserstoff ebenso über dem berechneten Werte lagen. Unter dem Mikroskop waren die Krystalle jedoch vollkommen einheitlich und sehr schön ausgebildet. Aus den zahlreichen Analysen, die durchgeführt wurden, seien folgende an verschiedenen Präparaten gemachte angeführt.

I. 0,1294 g (bei 110° getr.) gaben 0,1622 g CO_2 und 0,0356 g H_2O.
II. 0,1720 g (bei 110° getr.) gaben 0,2223 g CO_2 und 0,0477 g H_2O.
III. 0,1620 g (bei 110° getr.) gaben 0,2154 g CO_2 und 0,0476 g H_2O.
IV. 0,2134 g (bei 110° getr.) gaben 0,1695 g AgBr.

	Berechnet für $C_{14}H_{12}Br_2O_8$:	Gefunden: I.	II.	III.	IV.
C	35,90	34,19	35,25	36,26	— %
H	2,59	3,08	3,10	3,29	— „
Br	34,16	—	—	—	33,80 „ .

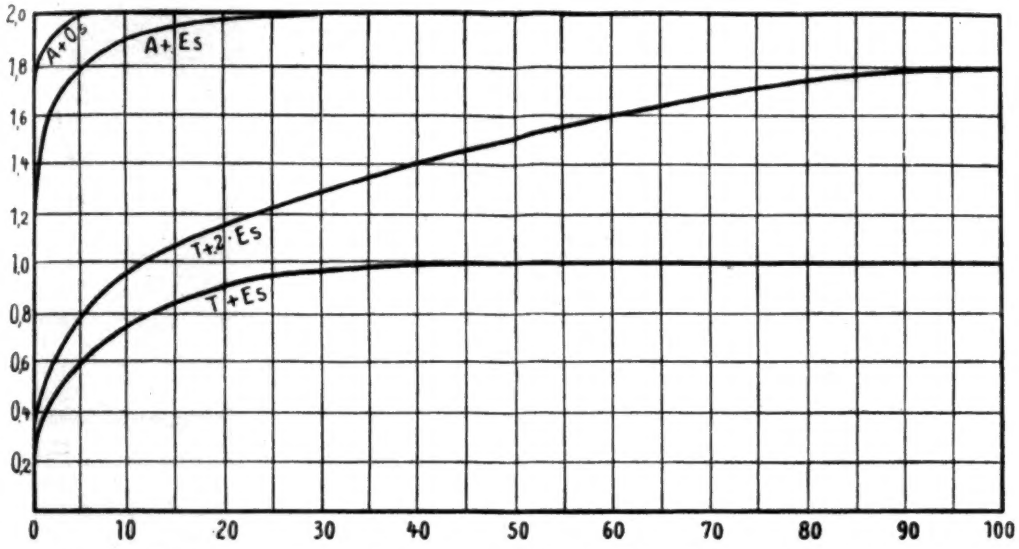


Fig. 1 (Versuche 3, 5, 6) Acetodinitril, 0°; Toluacetodinitril, 50°.

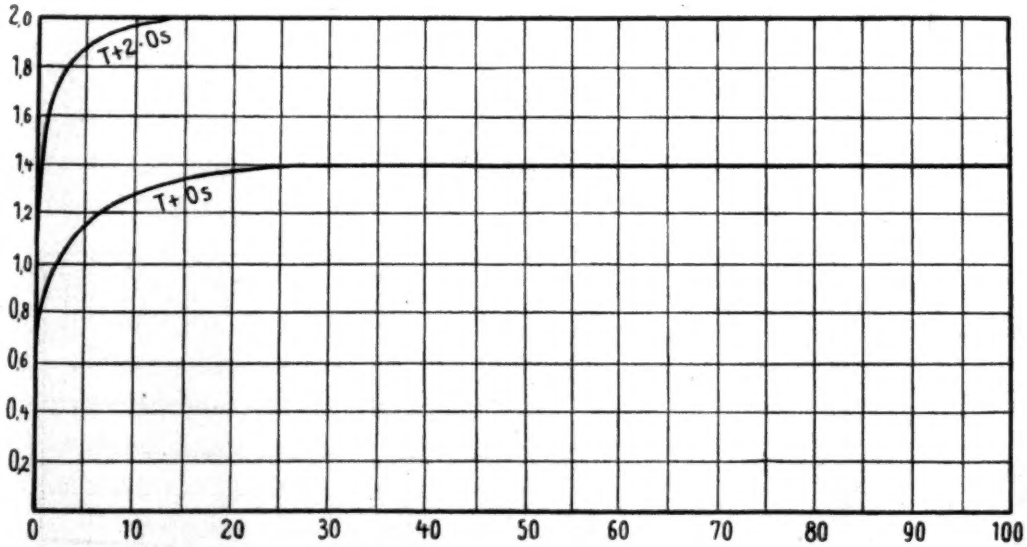


Fig. 2 (Versuche 11, 12). Toluacetodinitril, 50°.

E. v. Meyer.

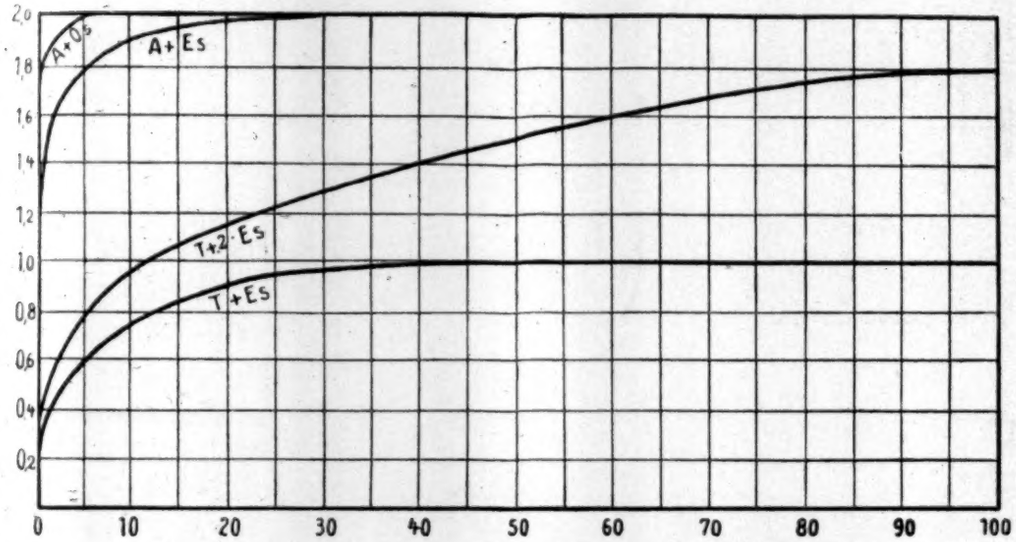


Fig. 1 (Versuche 3, 5, 6) Acetodinitril, 0°; Toluacetodinitril, 50°.

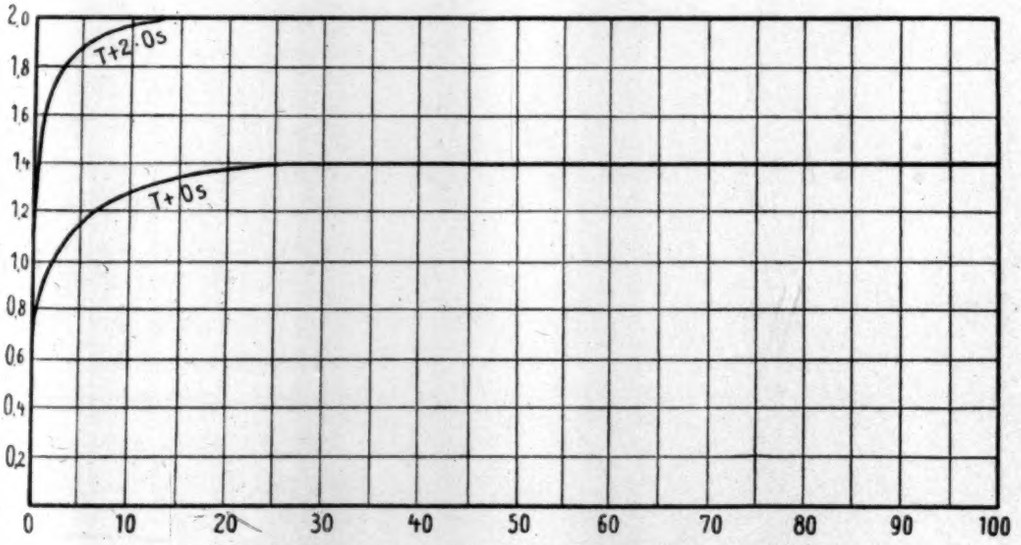


Fig. 2 (Versuche 11, 12). Toluacetodinitril, 50°.

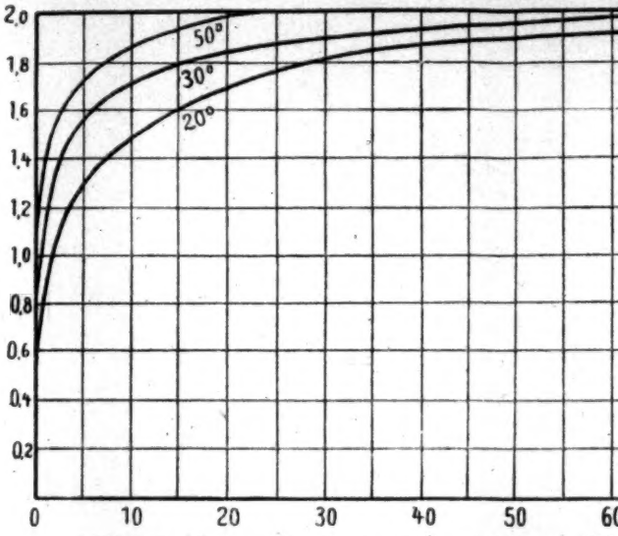


Fig. 3 (Versuche 7, 8, 9). Toluacetodin

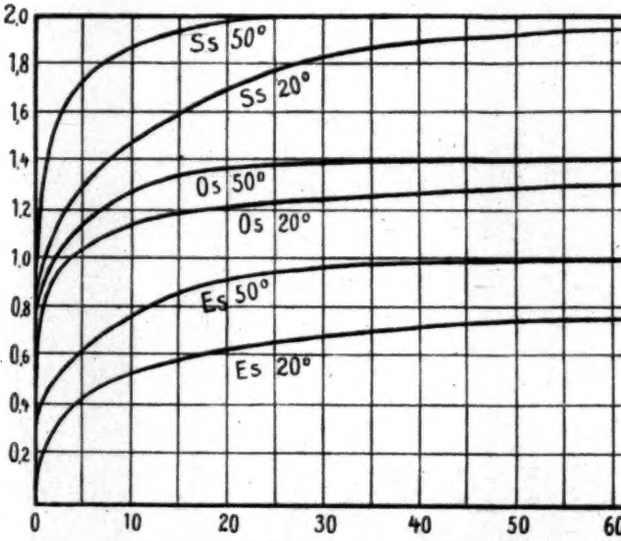


Fig. 4 (Versuche 7, 9, 10, 11, 13, 1

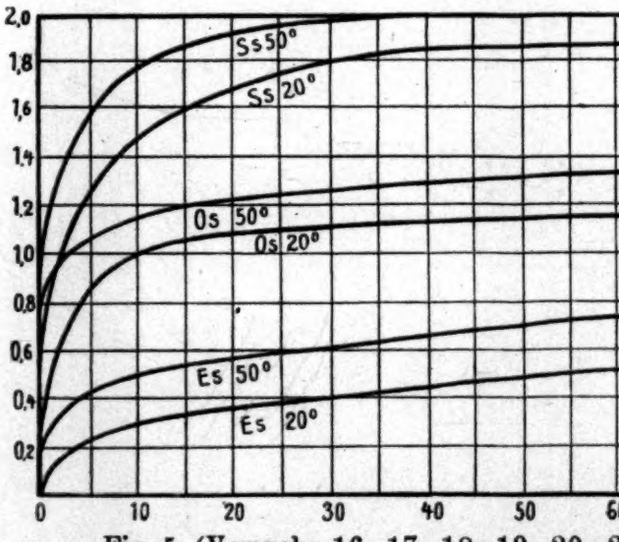
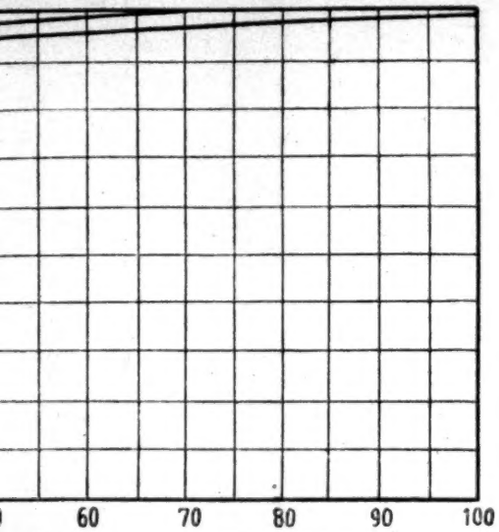
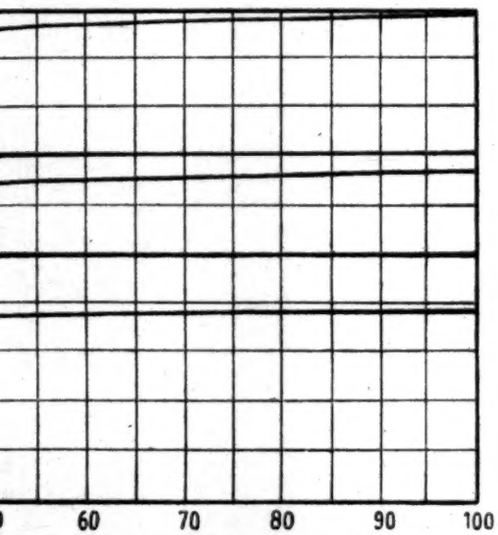


Fig. 5 (Versuche 16, 17, 18, 19, 20, 2

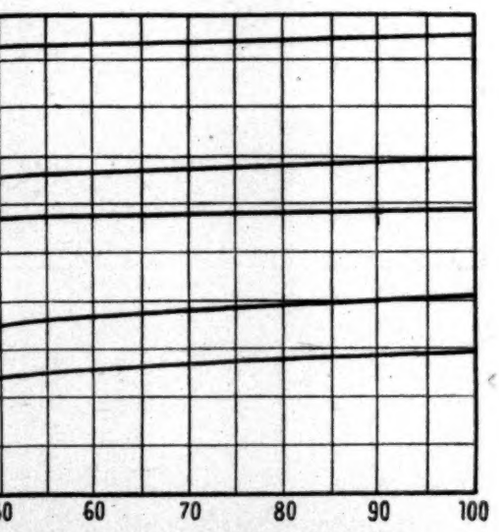
E. v. Meyer.



acetodinitril und Schwefelsäure.



, 13, 14). Toluacetodinitril.



, 20, 21). Benzoacetodinitril.

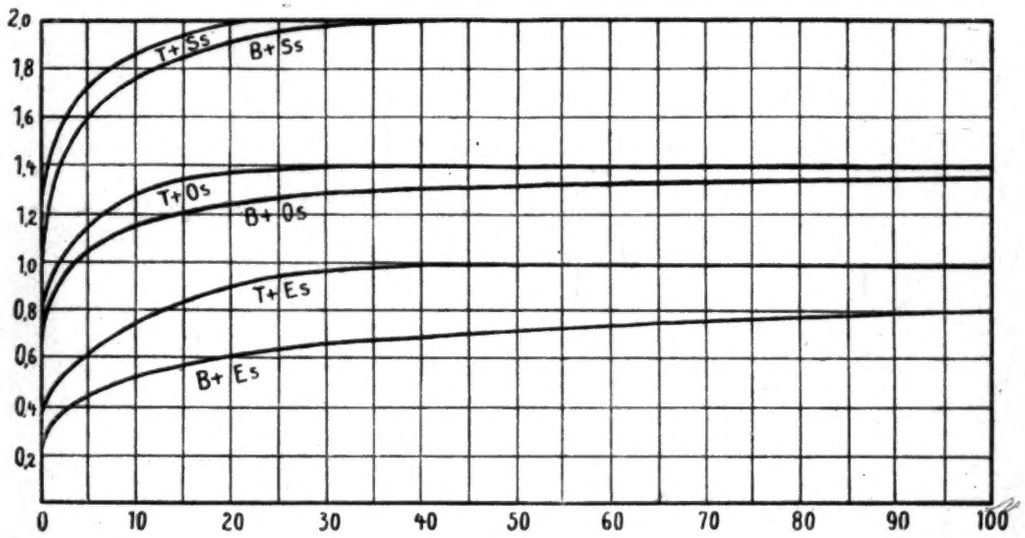


Fig. 6 (Versuche 9, 11, 14, 17, 19, 21). Tolu- und Benzoacetodinitril, 50°.

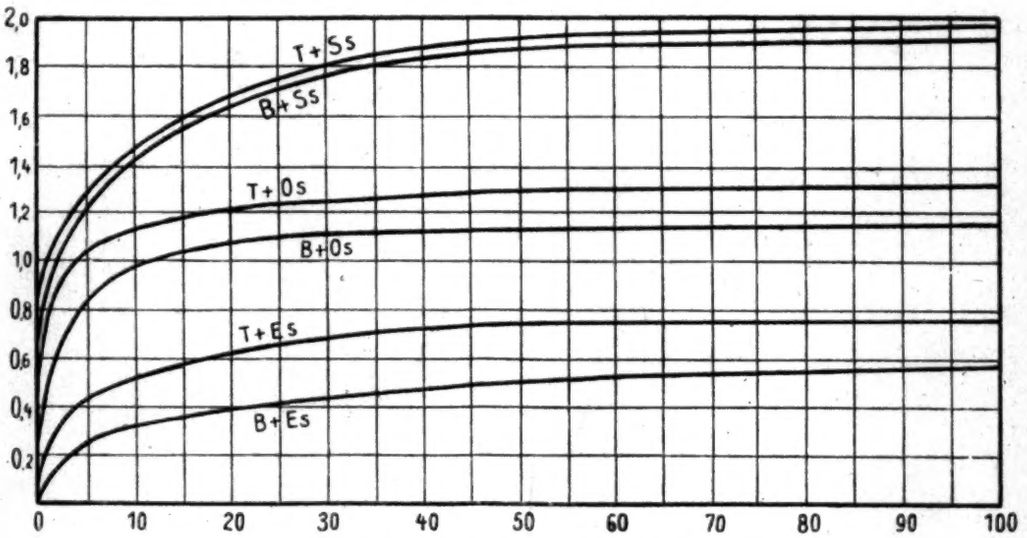


Fig. 7. Tolu- und Benzoacetodinitril, 20°.

Die Affinitätsabsättigung der Haupt- und Nebenvalenzen in den Verbindungen höherer Ordnung;

von

J. V. Dubsky.

Das systematische, eingehende Studium der Verbindungen höherer Ordnung führte zu einer Erweiterung der Valenzlehre, indem der Begriff der konstanten Valenzzahl zu dem der wechselnden Valenzzahl ausgestaltet werden mußte. Die zur Ableitung der Koordinationsformeln notwendigen Affinitätswirkungen bedingen ferner eine Unterscheidung derselben in Haupt- und Nebenvalenzen. Es ist das Bestreben der neueren Arbeiten auf dem Gebiete der anorganischen Chemie, besonders der klassischen Untersuchungen A. Werners, die Beziehungen der beiden Valenzarten zueinander und die Eigentümlichkeiten der Erscheinungen, die mit ihrer Absättigung verbunden sind, in voller Klarheit zu erfassen. Die beiden Valenzarten zeigen eine vielfache Übereinstimmung in der Wirkungsweise, so die Bevorzugung gewisser Elemente zur Absättigung von Nebenvalenzen, deren Hauptvalenzverbindungen durch große Beständigkeit ausgezeichnet sind; die Absättigung der Hauptvalenz kann ferner einen schwächenden bzw. stärkenden Einfluß auf die Nebenvalenz ausüben und umgekehrt. Wichtig ist die in den letzten Jahren immer mehr und mehr in den Vordergrund tretende Begründung des Unterschiedes im Affinitätswert von Haupt- und Nebenvalenzbindungen, da derselbe zu einer neuen Art von Isomerie, der Valenzisomerie führen kann.

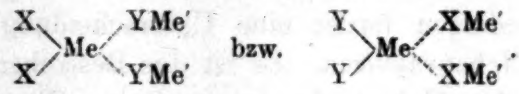
„Valenzisomerie wird dadurch bedingt, daß in den Isomeren gleiche Molekülkomponenten durch verschiedenartige Valenzen gekettet sind. In dem einen Isomeren sind gewisse Radikale durch Nebenvalenzen an ein bestimmtes Atom gekettet, während die Bindung in dem anderen Isomeren durch Hauptvalenzen erfolgt.“[1])

[1]) A. Werner, Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorg. Chemie. 3. Aufl. S. 370 (1913); P. Karrer, Dissertation Zürich 1911.

Die Sicherstellung zahlreicher organischer Isomeriefälle als Valenzisomerie verdanken wir A. Hantzsch und seinen Mitarbeitern. Zu den Valenzisomeren rechnet er die verschiedenen chromoisomeren Salze der Azophenole, der Violursäure und dieser nahestehenden Oximidoketone, der Nitrophenole, ferner die verschiedenfarbigen Ammoniumsalze der Pyridin-, Chinolin-, Isochinolin- und Akridinreihe.[1]) Die Betrachtung der Valenzisomeren der letztgenannten Art führt zu der Frage, ob Valenzisomerie bei heterogenen Halogenverbindungen der allgemeinen Formel:

$$MeX_2.2Me'Y \quad \text{bzw.} \quad MeY_2.2Me'X$$

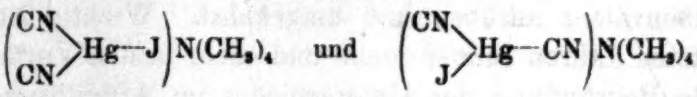
bestehe und ob sie faßbar sei. Nach der Wernerschen Auffassung hätten wir solche Halogenosalze zu formulieren:



Einige solcher Isomeriefälle sind in der Literatur beschrieben; soweit dieselben jedoch nachgeprüft worden sind, z. B. bei den Thalliumsalzen:

$$\underset{\text{rot}}{TlBr_3.3TlCl}, \qquad \underset{\text{orange}}{TlCl_3.3TlBr},$$

konnte erwiesen werden, daß keine Valenzisomerie vorliege; die beiden Salze sollen Mischkrystalle oder feste Lösungen von TlCl in $TlBr_3$ und umgekehrt sein.[2]) Auch der Isomeriefall von blausauren Salzen organischer Basen:



soll nicht bestehen.[3])

---

[1]) A. Hantzsch u. P. W. Robertson, Ber. **43**, 2512, 106 (1910); A. Hantzsch u. R. Robison, ebenda **43**, 45 (1910); A. Hantzsch u. K. Meisenburg, ebenda **43**, 95 (1910); A. Hantzsch, ebenda **42**, 966 (1909); **43**, 82, 2512, 3052 (1910); **44**, 1783, 3290 (1911); **46**, 682, 1537, 1925 (1913); A. Hantzsch u. J. Heilbron, ebenda **43**, 68 (1910); J. Lifschitz, ebenda **46**, 3233 (1913).

[2]) A. S. Cushman, Amer. chem. Journ. **24**, 222 (1900); **26**, 505 (1901); R. J. Meyer, Zeitschr. anorg. Chem. **24**, 355 (1900); V. Thomas, Ann. Chim. (8) **11**, 240 (1907).

[3]) Ad. Claus u. E. A. Merck, Ber. **16**, 2738 (1883).

Schon im Jahre 1883 führte R. W. Atkinson den Versuch aus, die isomeren Doppelsalze des Antimons

$$SbBr_3.3KCl \quad \text{und} \quad SbCl_3.3KBr$$

zu erhalten. Die wäßrigen Lösungen der Komponenten wurden vereinigt und über konz. Schwefelsäure stehen gelassen. Stets wurde nur die eine Verbindung $SbCl_3.3KBr + 1^1/_2 H_2O$, als gelbe, rhombische Pyramiden erhalten; die krystallographische Prüfung ergab Identität.[1])

Ch. H. Herty hatte diese Versuche nachgeprüft und festgestellt, daß diese Doppelhaloide von Antimon und Kalium Mischungen von Doppelhaloiden darstellen, welche nur je ein Halogen enthalten.[2]) Auch die eingehenden Untersuchungen von H. L. Wells über gemischte Doppelhalogenide des Quecksilbers und der Alkalimetalle bestätigen die Neigung zum gegenseitigen Austausch der Halogene und zur Bildung einfacher, ungemischter Doppelsalze.[3]) Ferner zeigen alle Chlorobromide die Neigung, beim Umkrystallisieren schließlich $HgBr_2$ zu liefern, trotzdem ein Doppelchlorid, sowie ein Doppelbromid der gleichen Behandlung unterworfen, keine Zersetzung erleiden. Die gemischten Salze bilden sich schwerer als die ungemischten, und zwar um so schwerer, je unähnlicher die in Betracht kommenden Halogene sind. Das farblose Doppelsalz $HgBr_2.2CsCl$ wurde z. B. durch Auflösen von Quecksilberbromid in heißer Lösung von Cäsiumchlorid und Abkühlen zur Krystallisation oder Verdampfen bei gewöhnlicher Temperatur dargestellt. Das Abkühlen einer Lösung entspricht einem Zusatz von Cäsiumsalz; alkoholische Lösungen zu verwenden, bietet keine Vorteile. Die Darstellung von $2CsCl.HgJ_2$ benötigt großen Überschuß von Cäsiumchlorid; das Doppelsalz ist schneeweiß, wird jedoch, sobald es in Berührung mit Wasser kommt, sofort glänzend rot durch Bildung von Quecksilberjodid.

B. Raýman und K. Preis haben zur Darstellung des heterogenen Doppelsalzes $SnBr_2.2NH_4Cl + aq$ gemischte äquimolekulare Lösungen von Zinndibromid und Chlorammonium

[1]) Journ. Chem. Soc. **43**, 289 (1883).

[2]) Amer. Chem. Journ. **16**, 490 (1894); A. Miolati, Zeitschr. anorg. Chem. **14**, 237 (1896).

[3]) Zeitschr. anorg. Chem. **2**, 402 (1892).

der Winterkälte ausgesetzt.[1]) Bei Anwendung von mehr Zinnbromid wird in dem Chlorammonium ein Teil des Chlors durch Brom ersetzt.

Beim Auflösen eines Gemisches von Kalium- oder Ammoniumjodid mit Bleijodid, -chlorid, -bromid oder -fluorid im Wasser in bestimmten Verhältnissen erhielt E. Field stets dasselbe Doppelsalz, ein Doppeljodid.[2]) Wenn Wismutchlorid in Bromammonium in dem Verhältnis $BiCl_3 : NH_4Br$ gelöst wurde, so wurde dasselbe Salz erhalten wie beim Lösen von Wismutbromid in Chlorammoniumlösung. Die Analysen stimmen nicht besonders schön auf das Doppelsalz $BiBr_3.3\,NH_4Cl.H_2O$ und so ist wohl auch hier ein teilweiser Umsatz des Halogens erfolgt.

H. Fonzes-Diacon löste Halogenide des Bleis in Lösungen der Ammoniumhalogenide auf; beim Abkühlen sehr konzentrierter Lösungen scheiden sich häufig Gemenge mehrerer Salze aus.[3]) Einzelne Salze können mit Wasser nicht ohne Zersetzung gewaschen werden und deshalb wurden zum Waschen sehr verdünnte Lösungen der angewandten Ammoniumhalogenide verwendet.

Im Jahre 1897 stellte Th. Harth eingehende Untersuchungen über Quecksilberhalogendoppelverbindungen an.[4]) Äquimolekulare Lösungen von

1 Mol. $HgCl_2$ und 2 Mol. KBr bzw. 2 KCN,
1 Mol. $HgBr_2$ und 2 Mol. KCl bzw. 2 KCN,
1 Mol. $Hg(CN)_2$ und 2 Mol. KCl bzw. 2 KBr

wurden vermischt, mit Äther ausgeschüttelt, der Extrakt untersucht. Aus den Resultaten geht hervor, daß beim Zusammenbringen von Quecksilberchlorid mit Kaliumbromid vollständige Umsetzung zu Quecksilberbromid und Kaliumchlorid stattfindet. Die Lösung $HgBr_2 + 2\,KCl$ erleidet deshalb keine Veränderung. Die beiden Salze $HgCl_2.2\,KBr$ bzw. $HgBr_2.2\,KCl$ sind deshalb identisch. Die Darstellungsweise ist jedoch nicht als einwandfrei zu bezeichnen; es wurden berechnete Mengen von Kaliumbromid und Quecksilberchlorid in wenig Wasser gelöst und die

[1]) Ann. Chem. **223**, 323 (1884).
[2]) Journ. chem. Soc. **63**, 540 (1893).
[3]) Bull. soc. chim. (3) **17**, 346 (1897).
[4]) Zeitschr. anorg. Chem. **14**, 343 (1897).

filtrierte Lösung bei gelinder Wärme verdampft — wobei eine Umsetzung stattfinden kann. — Quecksilberchlorid bzw. -bromid und Kaliumcyanid geben sofort Quecksilbercyanid, das in den Äther geht. Bei Quecksilbercyanid und Kaliumchlorid bzw. -bromid bleibt das Quecksilbercyanid als solches bestehen, infolge der größeren Verwandtschaft des Chlors bzw. des Broms zum Kalium. Diese Resultate werden auch durch beobachtete Wärmetönungen bestätigt. In den Fällen, in denen durch die Umsetzung Wärme frei wird, findet diese Umsetzung statt; in denen Wärme zur Umsetzung verbraucht würde, nicht. Demgemäß sind auch $HgCl_2.2KCN$ und $Hg(CN)_2.2KCl$ bzw. $HgBr_2.2KCN$ und $Hg(CN)_2.2KBr$ identisch. Leitfähigkeitsmessungen ergaben keine maßgebenden Resultate.

Nicht unerwähnt seien die interessanten valenzisomeren Verbindungen $Tl\begin{matrix}Cl_2\\Br\end{matrix}.HBr$ und $Tl\begin{matrix}Br_2\\Cl\end{matrix}.HCl$; nach V. Thomas selbst ist die Frage offen, ob nicht isomere Gemische statt wirklich definierbarer Verbindungen vorliegen.[1])

In jüngster Zeit beschäftigt sich H. Großmann mit den Rhodanobromiden des Quecksilbers, die leicht entstehen durch Auflösen von Quecksilberbromid in konzentrierten Lösungen der Alkalirhodanide oder durch Auflösen von Quecksilberrhodanid in den Lösungen von Alkalibromiden.[2]) In beiden Fällen erhält man identische nadelförmige Krystalle, die äußerst leicht löslich in Wasser und löslich in Alkohol sind. Aus Wasser lassen sich die Krystalle unzersetzt umkrystallisieren.

Aus der Literatur ersieht man, daß die meisten Halogenosalze der zwei und dreiwertigen Metalle, mit Ausnahme der von Pt^{II} und Au^{III} sich ableitenden, in wäßriger Lösung zu einem hohen Prozentsatz in ihre Komponenten zu zerfallen scheinen, während bei den vierwertigen Metallen (Pt^{IV}, Sn^{IV}) normale elektrolytische Dissoziation vorkommt.[3]) Die Aussicht, Valenzisomere bei heterogenen Halogenverbindungen zu erhalten, ist demnach recht klein; die Hoffnung, dieselben zu fassen, wäre dennoch berechtigt bei einwandfreiem Arbeiten,

---

[1]) Compt. rend. **134**, 545 (1902).

[2]) H. Großmann, Zeitschr. anorg. Chem. **37**, 407 (1903); Ber. **35**, 2665, 2945 (1903).

[3]) P. Pfeiffer, Zeitschr. anorg. Chem. **31**, 191 (1902).

indem das Wasser als Lösungsmittel vermieden wird und die gebildeten heterogenen Doppelhalogenide sozusagen im status nascendi zu isolieren wären. Dies ist bei heterogenen Halogenverbindungen des Papaverins der Fall.

Schon 1886 stellte Rudolf Jahoda solche Doppelsalze dar, die wir betreffs Studium der Valenzisomerie näher untersuchten.[1]) Er erhielt die folgenden Doppelsalze durch Vereinigung der alkoholischen Lösungen der Bestandteile, wobei die Doppelsalze in guter Ausbeute ausfallen:

$CdBr_2$.2HCl Papaverin; weißer, seidenartig glänzender Niederschlag.
CdJ_2.2HCl Papaverin; weiße, glänzende dünne Blättchen von unregelmäßiger Begrenzung.
ZnJ_2.2HCl Papaverin; weiße, lichtempfindliche dünne Krystallblättchen.

Verfasser machte die Erfahrung, daß häufig nur bei Anwendung von absolutem Alkohol die Vereinigung der Bestandteile in dem gewünschten molekularen Verhältnisse vor sich geht; diese Erfahrung möchten wir dahin ergänzen, daß auch die verwendeten Metallsalze vollständig wasserfrei sein müssen.[2]) Das Ausfällen der Doppelsalze beim Vereinigen der alkoholischen Lösungen der Bestandteile bietet eine große Wahrscheinlichkeit, daß eine Umsetzung bzw. Umlagerung wohl als ausgeschlossen anzunehmen sei.

Eingehender wurden vorläufig diese Doppelverbindungen untersucht:

2HCl	Papaverin.	$CdBr_2$	und	2HBr	Papaverin.	$CdCl_2$,
2HCl	„	CdJ_2	„	2HJ	„	$CdCl_2$,
2HBr	„	CdJ_2	„	2HJ	„	$CdBr_2$,
2HCl	„	$ZnBr_2$	„	2HBr	„	$ZnCl_2$.

Die erhaltenen Doppelsalze verhalten sich völlig identisch, kein Unterschied konnte wahrgenommen werden. Die Schmelzpunkte, die Löslichkeiten stimmen überein. Wichtiger jedoch ist die optische Untersuchung, die ergab, daß alle Präparate auch in ihrem Verhalten zum polarisierten Lichtstrahl Identität aufweisen.[3]) Die krystallographische Untersuchung dieser Doppelsalze ergab:

---

[1]) Monatsh. Chem. 7, 506 (1886).
[2]) S. Vretos, Dissertation Zürich 1914.
[3]) Nach freundlicher Mitteilung von Herrn Dr. Paul Niggli.

„Optisch einachsige Krystalle; Blättchen ohne krystallographische Umgrenzung. Optisch negativ, kleine Doppelbrechung. Häufig anomale Interferenzfarben. Die entsprechenden Präparate sind sehr ähnlich oder identisch."

Das Nichtbestehen der Valenzisomeren bestätigt auf einem anderen experimentellen Wege als bei A. Werner die wichtige Folgerung, daß kein prinzipieller Unterschied zwischen Haupt- und Nebenvalenzbindungen bestehen kann.[1]) Es muß also auch hier ein Ausgleich der Affinitätsabsättigungen der Haupt- und Nebenvalenzbindungen in dem Sinne stattgefunden haben, daß alle Halogenatome durch gleiche Affinitätsbeträge an das Metallatom gebunden sind. „Beide Valenzarten haben für den Zusammenhalt der Atome in den Molekülen gleiche Bedeutung; es bleibt somit nur die Möglichkeit eines graduellen Unterschieds bestehen."[2])

Ein Vergleich in der Affinitätswirkung bei salpetersaurem, chlorwasserstoffsaurem bzw. benzoesaurem Papaverin und den entsprechenden Metallsalzen ist experimentell noch nicht abgeschlossen.

Die Beanspruchung der Affinität des Zentralatoms durch die koordinierten Gruppen und die Abhängigkeit von der Natur derselben kann sehr schön bei den verschiedenen Hydroxometallammoniaksalzen verfolgt werden, indem sich alle möglichen Übergangsstufen finden lassen. Die eingehendere Untersuchung der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf die Hydroxosalze läßt uns ebenfalls einen tieferen Einblick in die Affinitätsabsättigung der Haupt- und Nebenvalenzbindungen gewinnen und führt zu einer neuen Synthese der Diolsalze.

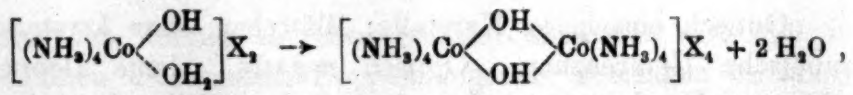
Die Konstitution der Olsalze ist einwandfrei klargelegt worden, und zwar 1. durch die Synthese der Diolsalze aus den Hydroxoaquosalzen durch Entwässern[3]), z. B.

---

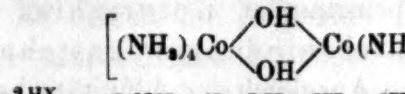
[1]) Ber. 46, 3674 (1913).

[2]) A. Werner, Über die Konstitution und Konfiguration von Verbindungen höherer Ordnung. Vortrag, gehalten in Stockholm am 11. Dezember 1913. Die Naturwissensch. 2, 4 (1914).

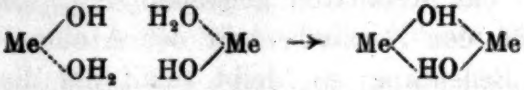
[3]) A. Werner, Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie, 3. Aufl. S. 290 (1913); A. Werner, Ber. 40, 4434, 4817 (1907); L. Grodsenski, Dissertation Zürich 1910; P. Pfeiffer u. R. Stern, Zeitschr. anorg. Chem. 58, 285 (1908).



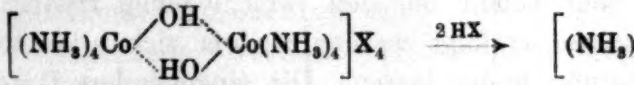
2. durch die Spaltung der Diolsalze mit konz. Säuren, die quantitativ zu Cis-diaquo- und Cis-dihalogenosalzen, den Violeosalzen, führt, was für die Bestimmung der Konfiguration der raumisomeren Kobaltammoniake von großer Wichtigkeit ist.[1])



Trotzdem die Bildungsweise der Diolsalze ohne Zweifel für das symmetrische Konstitutionsbild spricht:



müßte man nach der Art der Aufspaltung der Diolsalze mit konz. Säuren das unsymmetrische Konstitutionsbild bevorzugen: Me⟨OH / OH⟩Me, denn nur dieses erklärt uns ungezwungen die quantitative Aufspaltung zu Diacido- und Diaquosalzen. Die symmetrische Konstitutionsformel der Diolsalze sollte bei der Spaltung mit Säuren zu 2 Molekülen eines Halogenoaquosalzes führen:



was nicht der Fall ist.[2])

Solche Unterschiede werden sich aber jedenfalls kaum stabilisieren lassen, wie man unzweideutig aus den Versuchen über die Valenzisomerie bei heterogenen Halogenverbindungen ersieht.

Die Erkenntnis, daß Essigsäurereste sich ganz ausgezeichnet zur Brückenbindung eignen, führte zu eingehenden Untersuchungen der Olsalze, ob sich dieselben nicht acetylieren lassen würden. Die spezifische Wirkung der Carboxylgruppe ist nämlich in zwei Möglichkeiten zu berücksichtigen:

[1]) A. Werner, Ann. Chem. 375, 1 (1910); P. Pfeiffer u. R. Stern, Zeitschr. anorg. Chem. 58, 285 (1908); R. Stern, Dissert. Zürich 1908.

[2]) J. Dubsky, Chem. Weekblad 8, 198 (1911).

Im ersten Falle, der verwirklicht werden sollte durch Acetylieren der Olsalze, bindet der Hydroxylsauerstoff der Carboxylgruppe mit seiner Restaffinität das zweite Metallatom, im andern wird diese Bindung durch die Restaffinität des doppelt gebundenen Sauerstoffatoms bewirkt.[1]) Die ersten Versuche wurden ausgeführt bei den Halogeniden der entsprechenden Olsalze; diese erwiesen sich jedoch als ungeeignet, da sie leicht zersetzt werden. Ausgehend von den wasserfreien Sulfaten bzw. Dithionaten der einzelnen Olreihen konnte konstatiert werden, daß dieselben bei stundenlanger Einwirkung von Essigsäureanhydrid in der Siedehitze vollkommen unveränderlich bleiben. Dieser Beweis wurde ferner auch indirekt durch eine neue Synthese der Diolsalze erbracht. Hydroxopentaminkobaltisalze lassen sich nämlich mit Essigsäureanhydrid schon in der Kälte in die entsprechende Acetatoreihe überführen:

$$\left[Co\begin{matrix}(NH_3)_5\\OCOCH_3\end{matrix}\right]X_2.^{2})$$

Es wurden deshalb die einzelnen Hydroxosalze, speziell die Hydroxoaquosalze, eingehend untersucht. Merkwürdigerweise geben die cis-Hydroxoaquotetramminkobalti- und- chromisalze in der Siedehitze mit Essigsäureanhydrid behandelt keine Acetatosalze, sondern unter Wasseraustritt quantitativ die entsprechenden Diolsalze. Diese neue Synthese ist besonders für die beiden Chromreihen wichtig, da die Darstellung nach der alten Methode durch Erhitzen der Hydroxoaquosalze eine kleine Ausbeute ergibt, indem ein Teil des Ausgangsmaterials bei dem langen Erhitzen sich zersetzt.[3]) Das Hydroxoaquotetramminchromidithionat allmählich erhitzt auf 55°—75°, ergibt trotz aller Vorsichtsmaßregeln eine kleine Ausbeute an Diolsalz, während die Umwandlung mit Essigsäureanhydrid in kurzer Zeit quantitativ vor sich geht.

Für die Darstellung dieser Reihe diente das Chloroaquotetramminchromisulfat, das mit Pyridin direkt in das Hydroxoaquotetramminchromisulfat übergeführt werden konnte.[4])

[1]) J. Dubsky, Chem. Weekblad 9, 562 (1912).

[2]) A. Werner, Ber. 40, 4111 (1907).

[3]) P. Pfeiffer u. R. Stern, Zeitschr. anorg. Chem. 58, 285 1908); R. Stern, Diss. Zürich 1908; L. Grodsenski, Diss. Zürich 1910.

[4]) S. M. Jörgensen, dies. Journ. [2] 20, 111 (1879).

Die Äthylendiaminreihen wurden eingehender charakterisiert durch die Darstellung neuer Salze, und zwar in der Kobaltreihe des Dithionats, des Chlorids und Jodids, in der Chromreihe des Dithionats, Chlorids, Jodids, Nitrats, Rhodanats und Chromats. Das Tetraäthylendiamindioldikobaltibromid erhielten wir stets nur mit 2 Molekülen Krystallwasser, und zwar auch bei erneuerter Darstellung des Diolsalzes durch Erhitzen des Hydroxoaquodithionats. Über konz. Schwefelsäure stehen gelassen, verliert das Diolbromid die 2 Mol. Wasser und bleibt dann auch bei 120°—130° gewichtskonstant.[1]) Das Tetraäthylendiamindioldichromibromid und -jodid entsprechen ebenfalls 2 Mol. Krystallwasser.[2]). Es ist dies eine in der Literatur häufiger beobachtete Tatsache, daß kleine Änderungen der Arbeitsweise verschiedenen Krystallwassergehalt bedingen.[3]) Es ist ferner interessant, daß auch das 1-6-Hydroxoaquodiäthylendiaminkobaltidithionat mit Essigsäureanhydrid dasselbe Diolsalz wie das cis-Salz liefert; ja, die Reaktionsgeschwindigkeit der Umwandlung des Hydroxoaquosalzes in die Diolreihe scheint ziemlich die gleiche zu sein. Anders ist es beim 1-6-Hydroxoaquodiäthylendiaminchromidithionat; dasselbe gibt kein Diolsalz, sondern wird zersetzt, während das cis-Salz sehr rasch in Ol-Salz umgewandelt wird.

Theoretisch wichtig sind die Versuche zur Darstellung heterogener Diolsalze; es ist nämlich denkbar, 2 Mol. verschiedener Hydroxoaquosalze zu 1 Mol. eines heterogenen Diolsalzes zu kondensieren:

$$\left[(NH_3)_4Co\begin{matrix}OH\\OH_2\end{matrix}\right]X_2 + \left[\begin{matrix}HO\\H_2O\end{matrix}Cr(NH_3)_4\right]X_2 = \left[(NH_3)_4Co\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}Cr(NH_3)_4\right]X_4 + 2H_2O.$$

Die neue Synthese der Diolsalze mit Essigsäureanhydrid

---

[1]) A. Werner, Ann. Chem. 375, 83 (1910); J. Rapiport, Diss. Zürich 1909).

[2]) P. Pfeiffer u. R. Stern, Zeitschr. anorg. Chem. 58, 285 (1908); R. Stern, Diss. Zürich 1908.

[3]) L. Rügheimer u. E. Mischel, Ber. 25, 1568 (1892); G. Kalischer, ebenda 28, 1521 (1895); A. P. N. Franchimont u. J. V. Dubsky, Rec. trav. chim. 30, 178 (1911).

war zu der experimentellen Ausführung dieses Gedankens besonders geeignet, da sie quantitativ verläuft und die innigste Vermischung gestattet. Die Komponenten wurden vermengt, fein verrieben und das Gemisch mit Essigsäureanhydrid in der Kälte geschüttelt und erst dann erhitzt; in der Kälte wirkt Essigsäureanhydrid nicht ein. Trotz vielfacher Variation der Ausführung dieser Versuche wurden stets nur Gemische der einfachen, einheitlichen Diolsalze erhalten.

Zu den interessantesten Olsalzen gehören die Rhodochromsalze, die schon im Jahre 1882 von S. M. Jörgensen entdeckt wurden[1]) und die nach A. Werner allgemein als Dekamminoldichromisalze aufgefaßt werden[2]):

$$[(NH_3)_5Cr{-}OH\ldots Cr(NH_3)_5]X_5\,.$$

Sie haben rote Farbe und können durch Einwirkung von Ammoniak in basische Salze übergeführt werden, die sich durch ihre intensiv blaue Farbe und ihre starke alkalische Reaktion auszeichnen:

$$\left[(NH_3)_5Cr{-}OH\ldots Cr(NH_3)_5\right]^{OH}_{X_4}\,.^{1})$$

Es ist wohl eigentümlich, daß die Einwirkung von Ammoniak die Bildung dieses basischen Salzes bewirkt. Das Zurückführen der Bildung dieser einen OH-Gruppe auf das Vorhandensein der einen Ol-Gruppe scheint nicht vollauf zu befriedigen, denn Oktammindioldikobaltichlorid in der Kälte in konz. wäßrigem Ammoniak gelöst und die Lösung sofort mit Alkohol ausgefällt ergibt als Reaktionsprodukt unzweifelhaft Hydroxoaquotetramminkobaltichlorid. Man hätte erwarten können die Bildung des analogen basischen Salzes der Diolreihe.

Diese basischen Rhodosalze lagern sich leicht in basische Erythrosalze um, indem aus der Olgruppe und der freien Hydroxylgruppe Wasser abgespalten wird:

$$[(NH_3)_5Cr{-}O{-}Cr(NH_3)_5]X_4\,.^{3})$$

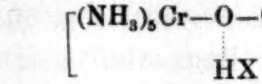
---

[1]) Dies. Journ. [2] **25**, 321, 398 (1882); [2] **45**, 279 (1892).

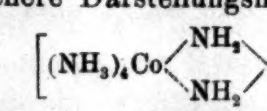
[2]) A. Werner, Neuere Anschauungen a. d. Gebiete d. anorg. Chem., 3. Aufl., S. 288 (1913).

[3]) A. Werner, Neuere Anschauungen a. d. Gebiete d. anorg. Chem., 3. Aufl., S. 288 (1913); G. Urbain u. A. Sénéchal, Introduktion à la chimie des complexes, S. 394 (1913).

Diese Dekamminoxodichromisalze reagieren in wäßriger Lösung vollkommen neutral; durch die Anlagerung von Säuren an das mittelständige Sauerstoffatom entstehen oxoniumsalzartige Verbindungen, die sogenannten normalen Erythrochromsalze:



Diese Dekamminhydroxoniumdichromisalze stehen zu den Rhodosalzen im Verhältnis der Valenzisomerie. Analoge valenzisomere Hydroxoniumverbindungen der zahlreichen anderen Olreihen hat man bisher nicht fassen können. Wie wir ersehen, erfordert die eingehendere Einsicht der Olsalze, noch bestimmte Fragen experimentell zu lösen, die von desto größerer Bedeutung sein dürften, als sie uns wahrscheinlich den Schlüssel geben könnten zu einer Synthese der μ-Aminosalze. So kann z. B. für die wichtigen Oktammin-μ-aminodikobaltisalze bis jetzt keine sichere Darstellungsmethode angegeben werden:



Ihre Entstehung ist bei Gelegenheit der Darstellung von 1-2-Dichlorotetramminkobaltichlorid aus den Oktammindiolsalzen beobachtet worden. Es läßt sich vermuten, daß diese Reihe schon dem Diolsalz beigemischt gewesen sein muß, daß sie aus dem Hydroxoaquotetramminsalz entstanden sei. Deshalb wurden eingehende Versuche unternommen, das Hydroxoaquosalz bei 100°—110° zu trocknen unter gleichzeitigem Einleiten von trockenem Ammoniak. Das Reaktionsprodukt erwies sich jedoch als Oktammindiolsalz mit Spuren des Hexamminsalzes. Die Einwirkung von flüssigem Ammoniak auf festes Oktammindiolsulfat bzw. 1-2-Dichlorotetramminkobaltisalze, verlief ebenfalls ohne Erfolg.

Da der Versuch, wasserfreies Rhodochromdithionat mit überschüssigem Essigsäureanhydrid in der Siedehitze zu acetylieren, nur Zersetzungsprodukt ergab, so wurde die Frage experimentell geprüft, wie sich die Hydroxopentamminchromisalze dem Essigsäureanhydrid gegenüber verhalten. In Analogie mit der entsprechenden Kobaltreihe[2]) sollten sie Acetatopentammin-

[1]) A. Werner, Ann. Chem. 375, 23, 87 (1910).
[2]) A. Werner, Ber. 40, 4111 (1907).

salze geben, ja es konnte vermutet werden, daß sich der eintretende Fettsäurerest als Komplexbildner erweist und man auf diese Weise zu der Acetatoreihe, die den Rhodosalzen entsprechen würde, kommen könnte. Als Ausgangsmaterial wurde das Chloropentamminchromichlorid verwendet, das direkt in das Aquopentamminsalz übergeführt werden konnte; das Aquosalz wurde nicht isoliert, sondern mit konz. wäßrigem Ammoniak und Natriumdithionat versetzt und das Hydroxopentamminchromidithionat mit Alkohol ausgefällt.[1]) Das Hydroxosalz entspricht der von S. M. Jörgensen angegebenen Zusammensetzung: $\left[Cr\begin{matrix}(NH_3)_5\\OH\end{matrix}\right]S_2O_6 + 2H_2O$; bei 100° soll es die beiden Moleküle Wasser verlieren. Es konnte jedoch nachgewiesen werden, daß das Hydroxodithionat schon bei 60° Ammoniak abgibt und zersetzt wird; auch das Hydroxopentamminkobaltidithionat, $\left[Co\begin{matrix}(NH_3)_5\\OH\end{matrix}\right]S_2O_6 + 2H_2O$, bei 80° getrocknet, gibt Spuren Ammoniak ab.[2]) Das durch Stehen über konz. Schwefelsäure dargestellte wasserfreie Hydroxopentamminchromidithionat verblieb bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid in der Kälte vollkommen unverändert; in der Siedehitze wird es zum Teil zersetzt, zum Teil bleibt es unverändert. Das Hydroxopentamminsalz löst sich in verdünnter Essigsäure unter Bildung von Aquopentamminsalz auf und das Aquosalz kann mit Eisessig ausgefällt werden, und zwar bildet sich das reine Aquodithionat: $\left[Cr\begin{matrix}OH_2\\(NH_3)_5\end{matrix}\right]_2(S_2O_6)_3 . 2H_2O$.

Weitere Versuche wurden unternommen, um das Kobaltatom an andere Metallatome zu ketten; das Hydroxonitrotetramminkobaltichlorid, $\left[Co\begin{matrix}OH\\NO_2\\(NH_3)_4\end{matrix}\right]Cl$, besitzt die charakteristische Eigenschaft, anomale Oxoniumsalze:

$$\left\{\left[(NH_3)_4Co\begin{matrix}OH\\NO_2\end{matrix}\right]Cl\right\}_2 . HCl . 4H_2O ,$$

[1]) O. T. Christensen, dies. Journ. [2] **23**, 54 (1881); S. M. Jörgensen, ebenda [2] **25**, 419 (1892); P. Pfeiffer, Gmelin-Krauts Handbuch der anorg. Chem., Chromiake, S. 524, 7. Aufl.; A. Werner, Ber. **40**, 272 (1907).

[2]) A. Werner, Ber. **40**, 4108 (1907).

zu geben.[1]) Es sollte versucht werden, eine mehrkernige Reihe darzustellen; stets wurden jedoch das anomale Chlorid oder das Aquosalz erhalten.

Die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Hydroxotriaquodiamminchromisulfat und Dihydroxodiaquodiamminchromidithionat ergaben als Reaktionsprodukt nur Zersetzungsprodukte.

Auch das Hydroxoaquodipyridindiamminkobaltidithionat erleidet bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid eine tiefe Zersetzung; in der Kälte wirkt das Essigsäureanhydrid nicht ein.

Analog dem Hydroxopentamminchromidithionat verhalten sich auch die Hydroxoaquotetramminsalze beim Ausfällen der schwach essigsauren Lösung mit Eisessig; das Hydroxoaquotetraminkobaltisulfat, in verdünnter Essigsäure gelöst und die Lösung mit Eisessig im Überschuß gefällt, gibt statt des zu erwartenden Diaquotetramminkobaltiacetatsulfats,

$$\left[Co\begin{matrix}(OH_2)_2\\(NH_3)_4\end{matrix}\right]OOC\,.\,H_3C$$
$$SO_4$$

das reine Diaquotetramminkobaltisulfat von S. M. Jörgensen,

$$\left[Co\begin{matrix}(OH_2)_2\\(NH_3)_4\end{matrix}\right]_2\left(\begin{matrix}OH_2\\OSO_3\end{matrix}\right)_3.$$

Dasselbe gibt beim längeren Erhitzen auf 110°—120° 7 Mol. Wasser ab, unter Bildung eines intensiv violett gefärbten Salzes der Sulfatotetramminkobaltireihe, das sich jedoch zur Darstellung anderer Salze der enormen Löslichkeit wegen als ungeeignet erwies.

Ganz eigenartige Absättigung der Affinität der Haupt- und Nebenvalenzen weisen die mehrkernigen Verbindungen mit organischen Säureresten auf.

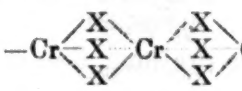
Dreiwertige Metallsalze organischer Säuren sind in neuester Zeit in den Vordergrund des Interesses getreten, dank der eingehenden systematischen Untersuchungen A. Werners, R. F. Weinlands und ihrer Mitarbeiter.[2]) Die Carboxylgruppe der Fettsäuren ist durch die Fähigkeit der Bildung außer-

---

[1]) A. Werner, Ber. 40, 4120 (1907).

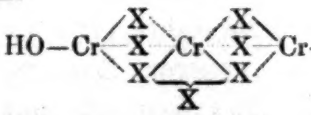
[2]) A. Werner, Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorg. Chem., 3. Aufl., S. 282 (1913); diesbezügliche Literaturzusammenstellung vgl. J. Dubsky, Chem. Weekblad 9, 562 (1912).

ordentlich stabiler Brückenbindungen ausgezeichnet[1]), was A. Werner bei den mehrkernigen Metallammoniaken in überzeugender Weise nachweisen konnte. Für die mehrkernigen Verbindungen mit organischen Säureresten entwickelte A. Werner außerordentlich einfache und doch zweckentsprechende Konstitutionsformeln, die dem Schema



(X = Carbonsäurerest)

entsprechen würden.[2]) „Die in diesem Schema angenommene Verteilung der Haupt- und Nebenvalenzbindungen, wobei alle sechs Carbonsäurereste völlig gleich als Brückenglieder wirken, erklärt ferner die vorherrschende Einwertigkeit des komplexen Radikals und die Möglichkeit der Bildung von sekundären und tertiären Salzen." So entsprechen z. B. dem einwertigen basischen Radikal der Hexaacetatochromibase, $\left[Cr_3 \begin{matrix} X_6 \\ (OH)_2 \end{matrix}\right]OH$, die, frisch dargestellt, stark alkalisch reagiert, die primären, $\left[Cr_3 \begin{matrix} X_6 \\ (OH)_2 \end{matrix}\right]X$, die sekundären, $\left[Cr_3 \begin{matrix} X_6 \\ OH_2 \\ OH \end{matrix}\right]X_2$, und die tertiären, $\left[Cr_3 \begin{matrix} X_6 \\ (OH_2)_2 \end{matrix}\right]X_3$, Salze. „An dem mittleren, dreiwertigen Chromatom wird die dritte Hauptvalenz in zweiter Sphäre abgesättigt, wodurch die vorherrschende Einwertigkeit der komplexen Radikale bedingt wird. Zur Absättigung der dritten Valenzen der endständigen Chromatome dienen die beiden Hydroxylgruppen:



welche bei der Addition von Säuren salzbildend wirken."

An den entständigen Metallatomen bleiben noch einzelne Koordinationsstellen frei. Die einfachste und natürlichste Annahme ist die Absättigung der Nebenvalenzen der beiden endständigen Chromatome mit der Restaffinität des Carbonyl-

[1]) A. Werner, Ann. Chem. 375, 1 (1910).

[2]) A. Werner, Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorg. Chem., S. 282.

sauerstoffs, so daß die Carboxylgruppe drei Koordinationsstellen in solchen Komplexen besetzen kann.[1]) Die räumliche Lagerung der Atome in derartigen Komplexen ist diesem Affinitätsausgleich günstig. Auf einen Ausgleich der negativen Restaffinität des Carbonylsauerstoffs mit der positiven Gruppe in fettsauren Salzen lassen sich die von A. Hantzsch und E. Scharf beobachteten optischen Effekte zurückführen.[2]) Über die Bindung und die Stellung des Wassers läßt sich vorläufig nichts Bestimmtes aussagen; so beschreibt R. F. Weinland die folgenden Salze der Acetatometallbasen[3]):

$$\left[Cr_3\begin{matrix}(CH_3CO.O)_6\\H_2O\end{matrix}\right]\begin{matrix}Cr_2O_7\\(CH_3CO.O)\end{matrix}.H_2O\,,\qquad \left[Cr\begin{matrix}(CH_3CO.O)_6\\H_2O\end{matrix}\right]\begin{matrix}1/_2\,CrO_7\\1/_2\,CrO_4\\(CH_3CO.O)\end{matrix}.1.5\,H_2O,$$

$$\left[Cr_3(CH_3CO.O)_6\right]\begin{matrix}Cl\\CrO_4\end{matrix}.4\,H_2O\,,\qquad \left[Cr_3(CH_3COO)_6\right]\begin{matrix}OH\\NO_3\\(CH_3COO)\end{matrix}.2.5\,H_2O,$$

$$\left[Fe_3(CH_3CO.O)_6\right]\begin{matrix}Cr_2O_7\\(CH_3CO.O)\end{matrix}.H_2O.$$

Selbst wenn wir alles Wasser zu dem komplexen Kation rechnen würden, bleiben noch einzelne Koordinationsstellen frei. Ja selbst bei den Hexaacetatotripyridintrichromisalzen, $\left[Cr_3\begin{matrix}(CH_3CO.O)_6\\(OH)_2\\Py_3\end{matrix}\right]X$, bleibt nach der Wernerschen Formulierung eine Koordinationsstelle frei.

Die charakteristische Eigenschaft der Carbonsäuren als Komplexbildner aufzutreten, war die Veranlassung, dreiwertige Metallsalze der Xanthogensäure, der Benzolsulfon- und Benzolsulfinsäure eingehend zu untersuchen. Die Metallsalze der Xanthogensäure sind schon im Jahre 1862 von H. Hlasiwetz untersucht worden.[4]) In neuerer Zeit beschäftigten sich A. Rosenheim und J. Davidsohn[5]) mit denselben und konnten beinahe alle Angaben von Hlasiwetz bestätigen.

Nur in einem Falle, beim xanthogensauren Kobalt, wurde eine charakteristische Abweichung konstatiert; dieses Salz ist

---

[1]) J. Dubsky, Chem. Weekblad 9, 562 (1912); R. F. Weinland u. Chr. Beck, Zeitschr. anorg. Chem. 80, 426 (1913).

[2]) Ber. 46, 3570 (1913). [3]) Ebenda 41, 3236 (1908).

[4]) Ann. Chem. 122, 87 (1862).

[5]) Zeitschr. anorg. Chem. 41, 231 (1904).

im Gegensatz zu den Angaben von Hlasiwetz, der es als Kobaltoxanthogenat, $Co(C_2H_5OCS_2)_2$, anspricht, ein Kobaltisalz. Nach A. Rosenheim und J. Davidsohn spricht schon diese charakteristische Abweichung mit großer Bestimmtheit für das Vorliegen eines Komplexsalzes, da das Kobalt, seiner Neigung entsprechend, in Komplexverbindungen meist in dreiwertiger Form aufzutreten, sich oxydiert hat. Die Unlöslichkeit der Verbindungen im Wassser oder in verdünnten Säuren, ihre Löslichkeit in organischeu Solventien, ihre charakteristische von der Ionenfarbe der Metalle verschiedene Färbung beweisen es mit Sicherheit, daß nicht normal dissoziierende Salze vorliegen. Merkwürdigerweise wurde von den dreiwertigen Metallsalzen der Äthylxanthogensäure das Molekulargewicht nicht bestimmt. R. F. Weinland und A. Herz haben in letzter Zeit die Ferribenzoate näher untersucht und hierbei festgestellt, daß denselben komplexe Benzoatotriferribasen zugrunde liegen; die Mehrzahl derselben konnte von einer Hexabenzoatotriferribase, $[Fe_3(C_6H_5COO)_6](OH)_3$, abgeleitet werden. Außerdem aber wurden noch benzoesäureärmere Ferribenzoate einer Pentabenzoato-, $[Fe_3(C_6H_5COO)_5](OH)_4$, und einer Tribenzoatoferribase, $[Fe_3(C_6H_5COO)_3](OH)_6$, beobachtet.[1]) Diese Ferribenzoate sind in Wasser so gut wie unlöslich, werden jedoch von den meisten organischen Lösungsmitteln gelöst, insbesondere von Chloroform, Aceton und absolutem Alkohol, Benzol und Äther. Die vielfache Analogie dieser Ferribenzoate mit den Metallsalzen der Äthylxanthogensäure veranlaßte uns, die letzteren näher zu untersuchen.

Molekulargewichtsbestimmungen bei den letztgenannten Metallsalzen wurden wenig ausgeführt; L. Ramberg bestimmte im Jahre 1906 das Molekulargewicht des Platoxanthogenats, $Pt(C_2H_5OCS_2)_2$, nach der Gefriermethode, unter Benutzung von Äthylenbromid als Lösungsmittel und fand Werte, die übereinstimmen mit dem einfachen Molekulargewicht.[2]) Ferner sei noch erwähnt, daß die von Tarugi und F. Sorbini angestellten Molekulargewichtsbestimmungen bei dem Arsensalz, $As(C_2H_5OCS_2)_3$, ebenfalls einfaches Molekulargewicht ergaben.[3])

[1]) R. F. Weinland u. A. Herz, Ber. 45, 2662 (1912).
[2]) Zeitschr. anorg. Chem. 50, 439 (1906).
[3]) Chem. Centr. 1912, II, 1398.

Die von uns ausgeführten Molekulargewichtsbestimmungen des Eisen- und des Kobaltixanthogenats ergaben ebenfalls unzweideutig Werte, die mit dem einfachen Molekulargewicht übereinstimmen. Wir arbeiteten nach der Gefriermethode und benutzten als Lösungsmittel Äthylenbromid bzw. Benzol. Die betreffenden Salze haben wir einfach durch Vermischen einer Lösung von 3 Mol Kaliumxanthogenat und einer solchen von 1 Mol des dreiwertigen Metallsalzes dargestellt, wobei die unlöslichen Metallxanthogenate sofort ausfallen. Durch häufigeres sorgfältiges Umkrystallisieren erhält man die Salze analysenrein. Diese Salze lösen sich spielend leicht im überschüssigen Pyridin auf; diese Lösungen, mit etwas Wasser bis zur bleibenden Trübung versetzt, ergeben beim Kobalt und Chrom die unveränderten, pyridinfreien Metallxanthogenate in prachtvollen Krystallen. Das braunschwarze Ferrixanthogenat gibt jedoch ein schönes, in goldgelben, glänzenden Blättchen ausfallendes Pyridinanlagerungsprodukt. Dasselbe ist sehr labil und verliert das Pyridin auch im Vakuum oder über Pyridin aufbewahrt in kurzer Zeit unter Bräunung und Zersetzung. Die Analysen sprechen dafür, daß sich 3 Mol Pyridin angelagert haben.

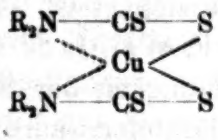
Diese Resultate sprechen dafür, daß in den dreiwertigen Metallsalzen der Xanthogensäure innere Komplexsalze[1]) vorliegen, die am besten mit den entsprechenden Salzen der Dithiocarbaminsäure und ihren Homologen zu vergleichen sind.[2]) Marcel Delépine untersuchte diese durch großes Krystallisationsvermögen, Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln, leichte Flüchtigkeit und prachtvolle Farben ausgezeichnete Salze. Die wasserlöslichen Thiosulfocarbamate enthalten, soweit sie in Wasser löslich sind, Krystallwasser; zwei Kobaltsalze, $(NH_2CS_2)_3Co + 2\,C_3H_6O$ bzw. $[(CH_3)_2NCS_2]_3Co + 2\,CHCl_3$, krystallisieren mit Aceton bzw. Chloroform.

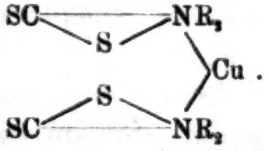
Die Alkalithiosulfocarbamate erwiesen sich bei der kryoskopischen Untersuchung in wäßriger Lösung als normale Salze, während die Diisobutylthiosulfocarbamate des Nickels, Kobalts und Eisens in Benzol- oder Äthylenbromidlösung nicht

[1]) A. Werner, Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorg. Chemie S. 237 (1913).

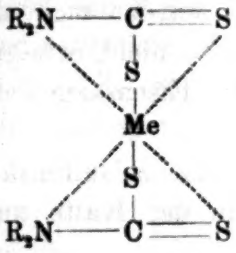
[2]) M Delépine, Compt. rend. **144**, 1125 (1907); **146**, 981 (1908); Bull. soc. chim. (4) **3**, 643 (1908).

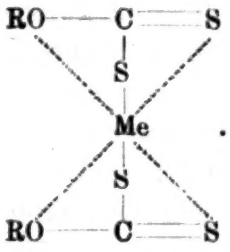
dissoziiert sind und dem einfachen Molekulargewicht entsprechen. Marcel Delépine rechnet deshalb die Kupfer-, Nickel-, Kobalti-, Ferri- und Silbersalze der Thiosulfocarbamate zu der Gruppe der inneren Metallkomplexsalze von Ley[1]) und bringt die Konstitution derselben durch eine der beiden nachstehenden Formeln zum Ausdruck:





Berücksichtigen wir die bei der Carboxylgruppe näher ausgeführten Erläuterungen, so haben wir auch für die Thiosulfocarbamate und die Xanthogenate eine Absättigung der Affinität des Zentralatoms an den beiden Schwefelatomen, und zwar mit einer Haupt- und einer Nebenvalenz, und an dem Stickstoff- bzw. Sauerstoffatom mit einer Nebenvalenz anzunehmen:





In Übereinstimmung mit der durch diese Formulierung angedeuteten Beständigkeit des Moleküls steht ferner die fast völlige Absättigung der Affinität des Zentralatoms.

Dreiwertige Metallsalze der Sulfon- und Sulfinsäuren wurden bisher einer systematischen Untersuchung nicht unterzogen. Es liegen hier einfachere Verhältnisse zur Salzbildung vor als bei der Schwefelsäure, deren komplexe Verbindungen, besonders die der Chromschwefelsäuren, trotz ausgedehnter Bearbeitung dieses Gebiets eine völlige Klarheit nicht erlangt haben.[2]) Es ist deshalb zu erwarten, daß die systematische Bearbeitung der Salzbildung der Alkylschwefel-, der Sulfon-

[1]) Zeitschr. Elektrochem. 10, 954 (1905).

[2]) A. Werner, Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorg Chem., S. 133 (1913); Jovanovits, Dissert. Zürich 1911; G. Urbain, A. Sénéchal, Introduction a la Chimie des complexes S. 370—390 (1913).

und Sulfinsäuren uns auch einen besseren Einblick in die Konstitution der komplexen Schwefelsäureverbindungen gestatten wird. Ferner bietet sich der außerordentlich interessante Vergleich der Salzbildung der Gruppen R—O—SO_2—OH, R—SO_2—OH, R—SO—OH mit der Salzbildung der Carboxylgruppe CO—OH, die ja durch die Fähigkeit der Bildung charakteristischer Komplexsalze ausgezeichnet ist. Ferner sei hier nur hingewiesen auf die von R. F. Weinland und Ensgraber in letzter Zeit bearbeitete Fähigkeit der Salzbildung von Phosphato-, Sulfato- und Perchloratoferrisäure[1]), um zu sehen, daß die systematische Bearbeitung des besprochenen Gebiets zu schönen Arbeitsresultaten führen muß.

Dreiwertige Metallsalze der Benzolsulfonsäure haben A. Seyewetz und L. Poizat aus wäßriger Lösung der entsprechenden Metallsulfate und der rohen Benzolsulfonsäure (1 Teil Benzol gelöst in 4 Teilen Schwefelsäure mit 80% Schwefelsäureanhydrid) erhalten.[2]) Die Salze haben Schwierigkeiten bei der Reinigung geboten und wurden nicht analysiert. Unsere diesbezüglichen Versuche waren nicht erfolgreich und deshalb haben wir zur Darstellung der Eisensalze andere zwei Methoden angewendet:

1. durch Einwirkung von wäßriger Benzolsulfonsäurelösung auf frisch gefälltes Eisenhydroxyd in der Kälte und in der Siedehitze;

2. durch den Umsatz des benzolsulfonsauren Baryums mit Ferrisulfat. Die Isolierung der reinen Substanzen bereitete uns im Beginn große Schwierigkeiten, wegen der großen Löslichkeit der gebildeten Salze, die sirupöse Lösungen geben. In allen Fällen wurde die Bildung der einfachen Aquosalze beobachtet, und zwar mit 9 Mol Wasser, so daß wir die Konstitution derselben nach A. Werner[3]) folgendermaßen zu formulieren haben:

$$[Fe(OH_2)_6]\begin{pmatrix} OH_2 \\ O_3S.C_6H_5 \end{pmatrix}_3.$$

Sechs Wassermoleküle sind in erster Sphäre in bezug auf das

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 84, 340 (1914).

[2]) Bull. soc. chim. (4) 9, 247 (1911).

[3]) A. Werner, Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorg. Chem., S. 312 (1913).

Zentralatom eingelagert anzusehen. Die wäßrige Lösung des Salzes reagiert so stark sauer, daß man sie direkt mit Lauge titrieren und so direkt den Schwefel bestimmen kann. Bei der Titration beobachtet man, daß die Ausfällung des Eisens erst mit den letzten paar Tropfen der Lauge erfolgt. Die zur Kontrolle ausgeführten Schwefelbestimmungen nach Böckmann und nach Pearson[1]) ergeben dieselben Werte wie die durch Titration ermittelten, so daß die Titration eine einfache Bestimmung des Schwefelgehaltes gestattet. Alles Wasser wird bei längerem Erhitzen bei 60°—80° abgegeben, wobei sich die gelblichweißen Salze in eine braungelbe Schmelze umwandeln, die jedoch an feuchter Luft wieder gelblichweiß wird und das gleiche Gewicht von Wasser aufnimmt.

Im Jahre 1896 weist O. Piloty darauf hin, daß Eisenchlorid mit Benzolsulfinsäure eine orangegelbe Eisenverbindung liefert, die in Wasser unlöslich und nach seinen Analysen ein Ferrisalz der Sulfinsäure ist. Da keine Analysendaten vorliegen, haben wir dieses charakteristische Salz von neuem dargestellt und analysiert. Es liegt das normale, wasserfreie Ferrisalz $(C_6H_5SO_2)_3Fe$ vor. Diese Untersuchungen sollen vollauf ausgebreitet und systematisch weiter geführt werden.

Experimenteller Teil.

I. Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Hydroxoaquotetramminkobaltisalze.

Als Ausgangsmaterial diente das leicht zugängliche Carbonatotetramminkobaltisulfat[2]), $\left[Co\begin{matrix}CO_3\\(NH_3)_4\end{matrix}\right]_2 SO_4 . 3\,H_2O$, das entsprechend der Angabe A. Werners[3]) in das Hydroxoaquotetramminkobaltisulfat übergeführt wurde. Das Hydroxosalz wurde im Vakuum über konzentrierter Schwefelsäure mehrere Tage lang getrocknet.

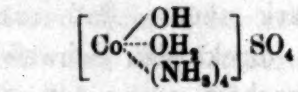
---

[1]) Zeitschr. analyt. Chem. 9, 271; T. H. Norton u. T. W. Schmidt, Amer. chem. Journ 10, 131 (1888).

[2]) S. M. Jörgensen, Zeitschr. anorg. Chem. 2, 281 (1892).

[3]) A. Werner, Ber. 40, 2820 (1907).

5 g des vollkommen trockenen Hydroxosulfats

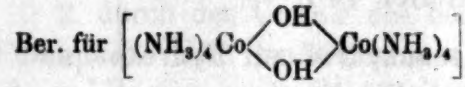


wurden mit der zehnfachen Menge Essigsäureanhydrid 2 Stunden lang am Rückflußkühler erhitzt, das Reaktionsprodukt wurde abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und mit Äther getrocknet. Es stellt eine hellrot-violette Masse dar. Ausbeute 4,4 g. Das Produkt wurde mit 5 g Ammoniumchlorid und 25 ccm Wasser verrieben, dann noch 25 ccm Wasser zugegeben, wodurch das beigemengte Ammoniumchlorid in Lösung geht. Der carminrote Rückstand wurde von der braunroten Mutterlauge abgesaugt, in wenig Wasser gelöst und die filtrierte Lösung mit Ammoniumchlorid ausgefällt. Das erhaltene Chlorid wird abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und mit Äther getrocknet. Dunkelrubinrote, kleine, glänzende Krystalle. Die Mutterlauge von dem Chlorid wurde mit etwas festem Natriumdithionat ausgefällt, das hellviolette, glänzende Dithionat abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und mit Äther getrocknet.

Analyse des lufttrockenen Chlorids:

0,1058 g gaben 0,0656 g $CoSO_4$.
0,1894 g gaben 0,2151 g AgCl.
0,0966 g gaben 19,4 ccm N bei 17° und 726 mm.

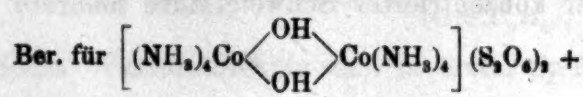
Das Chlorid ist kohlenstofffrei.



		Gef.:
Co	23,52	23,59 %
Cl	28,26	28,08 „
N	22,39	22,60 „.

Analyse des lufttrockenen Dithionats, das ebenfalls kohlenstofffrei ist.

0,1042 g gaben 0,0502 g $CoSO_4$.
0,1500 g gaben 23,5 ccm N bei 16° und 719 mm.



		Gef.:
Co	18,32	18,38 %
N	17,44	17,51 „.

II. Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Hydroxoaquotetramminchromisalze.

Als Ausgangsmaterial wurde das Chloroaquotetramminchromisulfat

$$\left[(NH_3)_4\,Cr\begin{matrix}Cl\\OH_2\end{matrix}\right]SO_4$$

verwendet[1]), das direkt in das Hydroxoaquosulfat übergeführt werden konnte.

1 g Chloroaquosulfat wurde mit 10 ccm Wasser von 60° bis 80° übergossen, und ca. 5 Minuten lang unter stetem Schütteln bei dieser Temperatur erhalten, bis klare Lösung eingetreten ist. Die tief gelbrote Lösung wurde abgekühlt, mit 2 ccm Pyridin versetzt, wobei die Farbe sofort ins dunkel Violette umschlägt. Jetzt wurde vorsichtig tropfenweise Alkohol zugegeben unter stetem Reiben und Kratzen der Glaswand. Allmählich scheidet sich ein violettroter Körper ab, der abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und mit Äther getrocknet wurde. Ausbeute 0,5—0,8 g. Eine raschere Zugabe des Alkohols bewirkt leicht Ölabscheidung, jedoch auch das Öl erstarrt langsam beim Verreiben. Man kann auch direkt nach der Zugabe des Pyridins die Lösung mit festem Natriumdithionat absättigen und erhält die allmähliche Abscheidung des Hydroxoaquodithionats. Das Hydroxoaquosulfat wurde im Vakuum über konzentrierter Schwefelsäure getrocknet.

0,1043 g gaben 0,0312 g Cr_2O_3.
0,2155 g gaben 0,1608 g $BaSO_4$.

Ber. für $\left[(NH_3)_4\,Cr\begin{matrix}OH\\OH_2\end{matrix}\right]SO_4$:		Gef.:
Cr	20,77	20,48 %
S	12,77	12,61 „ .

1 g des vollkommen trockenen Hydroxoaquosulfats wurde mit 10 ccm Essigsäureanhydrid 15 Minuten lang am Rückflußkühler erhitzt, das intensiv violettstichig gefärbte Reaktionsprodukt abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und mit Äther getrocknet. Die Mutterlauge ist blaßgrünlich verfärbt. Das Produkt wurde mit 0,7 ccm Wasser und 1 g Ammoniumbromid verrieben, abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und mit Äther

[1]) S. M. Jörgensen, dies. Journ. [2] 20, 111 (1879).

getrocknet. Es erwies sich vorteilhaft, das Produkt mit 0,7 ccm Wasser und 1 g Ammoniumbromid zu verreiben, abzusaugen und mit Alkohol und Äther zu waschen. Das erhaltene Bromid wurde in sehr wenig Wasser von 35° gelöst, die filtrierte Lösung mit festem Natriumdithionat versetzt. Sofort scheiden sich kleine, rotviolette Krystalle des Dithionats ab.[1]) Dasselbe wurde abgesaugt, mit Wasser, später mit Alkohol gewaschen und mit Äther getrocknet. Das lufttrockene Salz wurde analysiert.

0,1060 g gaben 0,0244 g Cr_2O_3.
0,1239 g gaben 18,7 ccm N bei 15° und 719 mm.

Ber. für $\left[(NH_3)_4Cr\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}Cr(NH_3)_4\right](S_2O_6)_2 + 4H_2O$: Gef.:

Cr	15,64	15,77 %
N	16,86	16,93 „ .

III. Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf 1-2-Hydroxoaquodiäthylendiaminkobaltisalze.

Als Ausgangsmaterial für das Cis-Hydroxoaquodithionat wurde entsprechend den Angaben A. Werners das leicht zugängliche Hexaäthylendiaminhexoltetrakobaltinitrat dargestellt[2]):

$$\left[Co\left(\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}Co\ en_2\right)_3\right](NO_3)_6 .$$

50 g des trockenen, fein verriebenen Rohproduktes des Hexolsalzes wurden in einer Reibschale mit 50 ccm bei 0° gesättigter Salzsäure verrieben. Man läßt ca. 1 Stunde lang stehen, fügt 1 ccm Wasser hinzu und verreibt den dicken Brei nochmals gut, versetzt mit der doppelten Menge Alkohol und zur vollständigen Ausfällung noch mit etwas Äther. Nach 10 Minuten saugt man ab, wäscht das erhaltene Cis-Diaquodiäthylendiaminkobaltichlorid mit Alkohol säurefrei und mit Äther trocken. Ausbeute 42 g des lufttrockenen Salzes.

20 g des cis-Diaquochlorids wurden in 150 ccm Wasser gelöst. Der Lösung setzt man zunächst unter Kühlen 100 ccm Pyridin zu und vermischt sie dann mit 100 ccm einer kalt ge-

[1]) L. Grodsenski, Dissertation Zürich 1910.
[2]) A. Werner, Ann. Chem. 375, 83 (1910); Ber. 40, 2121 (1907); J. Rapiport, Dissertation Zürich 1909.

sättigten Natriumdithionatlösung.[1]) Beim Reiben der Gefäßwände mit einem Glasstab scheidet sich das Hydroxoaquodithionat als hellviolettrotes, krystallinisches Salz ab, welches abgesaugt, mit Wasser und Alkohol gewaschen und mit Äther getrocknet wird. Ausbeute ca. 18 g.

5 g Hydroxoaquodithionat wurden mit 50 ccm Essigsäureanhydrid 2 Stunden lang am Rückflußkühler erhitzt, das erhaltene Reaktionsprodukt von der fast farblosen Mutterlauge abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und mit Äther getrocknet. Das Produkt ist etwas dunkler nuanciert. Ausbeute 4,7 g. Die Reaktionsmasse wurde mit einem Gemisch von 10 g Ammoniumbromid und 25 ccm Wasser verrieben und nach 30 Minuten noch ca. 10 ccm Wasser zugegeben, wobei das Ammoniumbromid in Lösung geht. Der rotviolette Rückstand wurde abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und mit Äther getrocknet. Ausbeute 4,2 g des Bromids. Dasselbe wurde in 150 ccm kaltem Wasser gelöst und die filtrierte Lösung mit 5 g Ammoniumbromid ausgefällt. Die abgeschiedenen schönen dunkelvioletten Krystalle wurden abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und mit Äther getrocknet.[2]) Die Mutterlauge von dem Bromid läßt sich mit Natriumdithionat ausfällen; das erhaltene Dithionat wurde abgesaugt, mit Wasser und Alkohol gewaschen und mit Äther getrocknet.

0,1043 g gaben 0,0438 g $CoSO_4$.
0,1239 g gaben 16,9 ccm N bei 15° und 717 mm.
0,1149 g gaben 15,0 ccm N bei 17° und 712 mm.
0,1128 g gaben 0,1137 g AgBr.

0,4048 g verloren über konz. Schwefelsäure 0,0196 g H_2O und dann blieb das Gewicht konstant, auch beim Erhitzen auf 120°.

Ber. für $\left[en_2\,Co\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}Co\,en_2\right]Br_4 + 2H_2O$:

		Gef.:
Co	15,76	15,98 %
Br	42,76	42,89 „
N	14,98	15,25 15,28 %
H_2O	4,81	4,84 %.

[1]) A. Werner, Ber. 40, 284 (1907).

[2]) A. Werner, Ann. Chem. 375, 85 (1910); J. Rapiport, Diss. Zürich 1909.

Analyse des lufttrockenen Dithionats:

0,1060 g gaben 0,0462 g $CoSO_4$.
0,1175 g gaben 16,4 ccm N bei 18° und 729 mm.
0,2213 g gaben 30,6 ccm N bei 18° und 729 mm.
0,1150 g gaben 0,0575 g CO_2 und 0,0500 g H_2O.

Sowohl bei längerem Stehen über konz. Schwefelsäure, als auch beim Erhitzen auf 100°—110° bleibt das Salz gewichtskonstant und ist demnach wasserfrei.

Ber. für $\left[en_2\,Co\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}Co\,en_2\right](S_4O_6)_2$: Gef.:

Co	16,56	16,58 %
N	15,78	15,24 15,39 %
C	13,48	13,63 %
H	4,81	4,88 „ .

Einige Versuche zeigten, daß, falls das Hydroxoaquodithionat 10 Minuten lang mit Essigsäureanhydrid erhitzt wurde, es zum großen Anteile noch unverändertes Hydroxosalz aufweist; nach 15 Minuten ist fast alles in das Diolsalz umgesetzt.

Zum Vergleich haben wir das Diolbromid auch nach der älteren Synthese dargestellt, durch Erhitzen des Hydroxoaquodithionats bis zur Gewichtskonstanz bei 100°—110°. Durch Verreiben des erhaltenen Dithionats mit Ammoniumbromid und Umfällen des Bromids mit Ammoniumbromid wurde reines Diolbromid erhalten, das abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und mit Äther getrocknet wurde. Beim Waschen mit Alkohol und Äther wird das glänzende, dunkelrotviolette Salz matt.

Das lufttrockene Salz wurde analysiert:

0,1040 g gaben 0,0434 g $CoSO_4$.
0,1000 g gaben 0,0998 g AgBr.
0,1023 g gaben 13,9 ccm N bei 21° und 720 mm.

0,1058 g, bei 110° getrocknet, gaben 0,0044 g Gewichtsverlust = 4,16%; bei 140° mehrere Stunden lang getrocknet gaben 0,0050 g Gewichtsverlust = 4,73 %.

Ber. für $\left[en_2\,Co\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}Co\,en_2\right]Br_4 + 2H_2O$: Gef.:

Co	15,76	15,87 %
Br	42,76	42,47 „
N	14,98	14,95 „
H_2O	4,81	4,73 „ .

Der letzte Anteil des Wassers entweicht sehr langsam und nur bei höherer Temperatur.

Chlorid[1]), $\left[en_2Co\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}Co\,en_2\right]Cl_4 + 4H_2O$.

3 g des Diolbromids wurden in 100 ccm Wasser gelöst und die filtrierte Lösung mit 30 g Ammoniumchlorid ausgefällt. Nach kurzer Zeit scheidet sich das violettstichig rote Chlorid ab. Dasselbe wurde abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und mit Äther getrocknet. Ausbeute 2,4 g.

Das Diolchlorid wurde in 25 ccm Wasser gelöst und die filtrierte Lösung vorsichtig mit wenig Ammoniumchlorid bis zum beginnenden Ausfällen versetzt, dann 10 Minuten lang stehen gelassen, abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und mit Äther getrocknet. Beim Waschen mit Alkohol und Äther wird das schöne, glänzende, rubinrote Salz matt. Wird die Ausfällung nicht vorsichtig genug mit Ammoniumchlorid ausgeführt, so weist das Diolchlorid hier und da Körnchen von Ammoniumchlorid auf. Die Darstellung des Chlorids bietet gewisse Schwierigkeiten, da es viel leichter löslich ist als das Bromid. Ausbeute 1,5 g.

0,1000 g gaben 0,0500 g $CoSO_4$.
0,0864 g gaben 0,0838 g AgCl.
0,1046 g gaben 17,6 ccm N bei 20° und 717 mm.
0,4037 g, bei 110° getrocknet, gaben 0,0486 g Gewichtsverlust.

Ber. für $\left[en_2Co\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}Co\,en_2\right]Cl_4 + 4H_2O$:		Gef.:
Co	19,47	19,02 %
N	18,54	18,50 „
Cl	23,40	23,98 „
H_2O	11,88	12,04 „ .

Jodid[1]), $\left[en_2Co\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}Co\,en_2\right]J_4$.

2 g des Diolbromids wurden in 50 ccm Wasser gelöst, die filtrierte Lösung langsam mit Kaliumjodid versetzt, bis zum beginnenden Aussalzen des Jodids. Dasselbe wurde abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und mit Äther getrocknet. Das luft-

[1]) Gemeinschaftlich mit H. Frank ausgeführt.

trockene Salz wurde analysiert und erwies sich wasserfrei. Fein krystallinisches braunrotes Pulver.

0,1101 g gaben 0,0380 g $CoSO_4$.
0,1502 g gaben 0,1590 g AgJ.
0,1053 g gaben 0,1106 g AgJ.
0,1214 g gaben 14,0 ccm N bei 18° und 712 mm.

Ber. für $\left[en_2Co\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}Co\,en_2\right]J_4$: Gef.:

Co	13,11	13,18 %
J	56,44	57,22 56,77 %
N	12,48	12,68 %.

IV. Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf 1-6-Hydroxoaquodiäthylendiaminkobaltisalze.

Als Ausgangsmaterial diente das Violeochlorid,

$$\left[Co\begin{matrix}Cl_2\\en_2\end{matrix}\right]^{1-2}Cl,$$

das über die Zwischenstufen

$$\left[en_2Co\begin{matrix}OH\\OH_2\end{matrix}\right]^{1-2}Br_2 \longrightarrow \left[en_2Co\begin{matrix}OH\\OH_2\end{matrix}\right]^{1-6}Br_2 \longrightarrow \left[en_2Co(OH_2)_2\right]^{1-6}Cl_3$$

in das Transhydroxoaquodithionat,

$$\left[en_2Co\begin{matrix}OH\\OH_2\end{matrix}\right]^{1-6}S_2O_6,$$

übergeführt wurde.[1])

5 g des Dithionats wurden mit 50 ccm Essigsäureanhydrid 2 Stunden lang am Rückflußkühler erhitzt, das Reaktionsprodukt von der ziemlich bräunlichrot gefärbten Mutterlauge abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und mit Äther getrocknet. Ausbeute 3,3 g. Das Reaktionsprodukt ist in Wasser kaum löslich, selbst bei Zusatz von Essigsäure; das unveränderte Hydroxoaquosalz liegt also nicht mehr vor. Das Produkt wurde mit 7 g Ammoniumbromid und 17 ccm Wasser verrieben und nach 10 Minuten von der intensiv braunrot gefärbten Mutterlauge abgesaugt, gewaschen, mit Alkohol und mit Äther getrocknet. Ausbeute 2,5 g. Das erhaltene Bromid wurde in 30 ccm Wasser gelöst, die filtrierte Lösung mit Ammonium-

---

[1]) A. Werner, Ber. 40, 271, 283, 285, 287 (1907).

bromid ausgefällt, das dunkelrotviolette Bromid abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und mit Äther getrocknet. Die Mutterlauge wurde von dem Bromid mit Natriumdithionat ausgefällt, das hellviolettrote Dithionat abgesaugt, mit Wasser und Alkohol gewaschen und mit Äther getrocknet.

Analyse des lufttrockenen Bromids.

0,1376 g gaben 0,0576 g $CoSO_4$.
0,1437 g gaben 0,1447 g AgBr.
0,1322 g gaben 18,0 ccm N bei 15° und 725 mm.

0,2655 g wurden 4 Tage lang über konz. Schwefelsäure stehen gelassen und ergaben einen Gewichtsverlust von 0,0104 g = 3,91 %; dann wurde das Salz bei 120° erhitzt und ergab einen Gewichtsverlust von 0,0119 g = 4,48 %.

Ber. für $\left[en_2\,Co\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}Co\,en_2\right]Br_4 + 2H_2O$: Gef.:

Co	15,76	15,93 %
N	14,98	15,39 „
Br	42,76	42,85 „
H_2O	4,81	4,48 „ .

Analyse des lufttrockenen Dithionats.

0,1206 g gaben 0,0521 g $CoSO_4$.
0,1220 g gaben 16,8 ccm N bei 15° und 726 mm.

Das Dithionat verbleibt bei 100° gewichtskonstant und ist demnach wasserfrei.

Ber. für $\left[en_2\,Co\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}Co\,en_2\right](S_2O_6)_2$: Gef.:

Co	16,56	16,43 %
N	15,78	15,59 „ .

1 g des fein verriebenen 1-6 Hydroxoaquodithionats wurde mit 10 ccm Essigsäureanhydrid in der Kälte 24 Stunden lang in einer sorgfältig verschlossenen Stöpselflasche unter öfterem Umschütteln stehen gelassen. Das Produkt von dem farblosen Essigsäureanhydrid abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und mit Äther getrocknet, erwies sich als unverändertes Hydroxoaquosalz. Dasselbe 5 Minuten lang am Rückflußkühler mit Essigsäureanhydrid behandelt, ist zum größten Teil unverändertes Hydroxoaquosalz; nach 15 Minuten dagegen liegt zum größten Teile das Dioldithionat vor.

V. Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf 1-2-Hydroxoaquodiäthylendiaminchromisalze.

a) Darstellung von Cishydroxoaquodiäthylendiaminchromidithionat.

Ausgegangen wird von dem sehr leicht darstellbaren blauen chromoxalsauren Kalium[1]), das über das rote Doppelsalz[2]), $[en_2 CrC_2O_4] . [en\,Cr(C_2O_4)_2]$ in das reine Violeochlorid übergeführt wurde.[3]) Das einmal umkrystallisierte Violeochlorid wurde folgendermaßen in das Hydroxoaquodithionat[4]) übergeführt:

1 g reines Violeochlorid wurde mit 10 ccm Wasser über direkter Flamme erhitzt; bei 80°—90° erfolgt der Farbenumschlag der Lösung ins Orangerote. Die Lösung wurde sofort mit Wasser abgekühlt, mit 2 ccm Pyridin versetzt und mit einigen großen Natriumdithionatkrystallen tüchtig geschüttelt, bis das Hydroxosalz sich fast breiig abscheidet. Dann wurde unter tüchtigem Schütteln das gleiche Volumen Alkohol zugegeben und das Hydroxosalz nach einer halben Stunde von den Dithionatkrystallen abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und mit Äther getrocknet. Ausbeute 1 g.

b) 1 g des vollkommen trockenen Hydroxoaquodithionats wurde mit der zehnfachen Menge Essigsäureanhydrid 2 Stunden lang am Rückflußkühler erhitzt. Bald färbte sich das Reaktionsprodukt mehr violettstichig. Dasselbe wurde von der schwach grünlichgelb verfärbten Mutterlauge abgesaugt und das violettstichig rote Produkt mit Alkohol gewaschen und mit Äther getrocknet. Ausbeute 1 g.

1 g des Reaktionsproduktes wurde mit 2 g Ammoniumbromid und 5 ccm Wasser $^1/_2$ Stunde lang verrieben und man erhielt sofort den charakteristischen Farbenumschlag ins Blauviolette. Nach der Zugabe von 4 ccm Wasser und Ver-

---

[1]) H. Croft, Berzelius' Jahresber. 23, 235 (1840); dies. Journ. [2] 27, 431 (1842).

[2]) A. Werner, Ber. 44, 3135 (1911); H. Schwarz, Dissertation Zürich 1903.

[3]) A. Werner, Ber. 44, 3135 (1911).

[4]) P. Pfeiffer, Zeitschr. anorg. Chem. 58. 245 (1908); Gmelin-Krauts, Handbuch der anorg. Chem., 7. Aufl., Chromiake, S. 526.

reiben wurde das Bromid von der schwach gefärbten Mutterlauge abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und mit Äther getrocknet. Ausbeute 0,8 g.

Das erhaltene Bromid wurde in 8 ccm Wasser von 70° gelöst, die filtrierte Lösung mit Ammoniumbromid ausgefällt, das schöne, blauviolette Bromid abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und mit Äther getrocknet. Ausbeute 0,3 g.

Die Mutterlauge wurde mit Natriumdithionat ausgefällt, das krystallinische violettstichig rote Dioldithionat abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und mit Äther getrocknet.

Analyse des lufttrockenen Bromids.[1])

0,1011 g gaben 0,0209 g Cr_2O_3.
0,1058 g gaben 0,0218 g Cr_2O_3.
0,1202 g gaben 0,1224 g AgBr.
0,1580 g gaben 21,6 ccm N bei 20° und 733 mm.
0,1921 g über konz. Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd mehrere Tage lang stehen gelassen, bis konstantes Gewicht erreicht wurde, ergaben 0,0101 g Gewichtsverlust = 5,26 %. Dies Salz bei 100° erhitzt ergibt einen Gesamtverlust von 0,0107 g = 5,57 %; es tritt also beim Erhitzen auf 100° eine kleine Zersetzung ein.

Ber. für $\left[en_2Cr\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}Cr\,en_2\right]Br_4 + 2H_2O$:

		Gef.:	
Cr	14,20	14,19	14,11 %
Br	43,57	43,34	43,06 „
N	15,31	15,36	15,52 „
H_2O	4,91	5,26	— „ .

Analyse des lufttrockenen Dithionats.

0,1038 g gaben 0,0232 g Cr_2O_3.
0,1026 g gaben 15,0 ccm N bei 21° und 727 mm.
Das Dithionat, bei 100° getrocknet, erwies sich als wasserfrei.

Ber. für $\left[en_2Cr\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}Cr\,en_2\right](S_2O_6)_2$:

		Gef.:
Cr	14,90	15,30 %
N	16,05	16,24 „ .

Chlorid[2]), $\left[en_2Cr\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}Cr\,en_2\right]Cl_4 + 2H_2O$.

Hydroxoaquodithionat wurde mit Essigsäureanhydrid in das Dioldithionat umgewandelt und dieses durch Verreiben mit

[1]) P. Pfeiffer u. R. Stern, Zeitschr. anorg. Chem. 58, 285 (1908); R. Stern, Dissertation Zürich 1908.

[2]) Gemeinschaftlich mit S. Vretos ausgeführt.

der doppelten Gewichtsmenge Ammoniumchlorid und der fünffachen Menge Wasser in das Diolchlorid umgesetzt. Durch Zugabe noch des gleichen Volumens Wasser wird überschüssiges Ammoniumchlorid gelöst, das Diolchlorid abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und mit Äther getrocknet.

5 g des Rohproduktes wurden mit 25 ccm Wasser von 70° übergossen, von der kleinen Spur des Ungelösten sofort abfiltriert und vorsichtig mit wenig Ammoniumchlorid ausgefällt; das dunkelblauviolette Chlorid wurde abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und mit Äther getrocknet. Mikroskopisch kleine, schöne Krystallaggregate.

Das lufttrockene Salz wurde analysiert.

0,1087 g gaben 0,0295 g Cr_2O_3.
0,1046 g gaben 0,1071 g AgCl.
0,0955 g gaben 17,7 ccm N bei 21° und 725 mm.
0,1912 g, bei 80° bis zum konstanten Gew. erhitzt, gaben 0,0128 g H_2O; auch bei 100° erhitzt wurde derselbe Gewichtsverlust erhalten.

Ber. für $\left[en_2Cr\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}Cr\,en_2\right]Cl_4 + 2H_2O$:		Gef.:
Cr	18,74	18,58 %
Cl	25,51	25,32 „
N	20,15	20,53 „
H_2O	6,47	6,69 „ .

Jodid[1]), $\left[en_2Cr\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}Cr\,en_2\right]J_4 + 2H_2O$.

Das Diolchlorid wurde in wenig Wasser von 70° gelöst und die filtrierte Lösung mit Kaliumjodid ausgefällt, das Dioljodid abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und mit Äther getrocknet. Das erhaltene Jodid wurde in der fünffachen Gewichtsmenge Wasser von 70° gelöst und nochmals mit Kaliumjodid ausgefällt; das schöne glänzende, fein krystallinische, blauviolette Jodid wurde abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und mit Äther getrocknet.

Analyse des lufttrockenen Salzes.

0,1028 g gaben 0,0168 g Cr_2O_3.
0,1042 g gaben 0,1060 g AgJ.
0,1316 g gaben 14,8 ccm N bei 20° und 725 mm.

---

[1]) P. Pfeiffer u. Stern, Zeitschr. anorg. Chem. 58, 285 (1908); R. Stern, Dissertation Zürich 1908.

0,1660 g gaben, bei 100° bis zum konstanten Gewicht erhitzt, 0,0057 g Gewichtsverlust.

Ber. für $\left[en_2Cr\begin{smallmatrix}OH\\OH\end{smallmatrix}Cr\,en_2\right]J_4 + 2H_2O$:		Gef.:
Cr	11,28	11,18 %
J	55,06	54,99 „
N	12,15	12,50 „
H_2O	3,90	3,43 „ .

Rhodanat, $\left[en_2Cr\begin{smallmatrix}OH\\OH\end{smallmatrix}Cr\,en_2\right](SCN)_4$.

1 g des Diolchlorids wurde in 10 ccm Wasser von 70° gelöst, die filtrierte Lösung mit Kaliumrhodanat ausgefällt, das rotstichig blauviolette, fast quantitativ ausgefallene Rhodanat abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und mit Äther getrocknet.

Das lufttrockene, fein krystallinische Salz wurde analysiert.

0,1024 g gaben 0,0261 g Cr_2O_3.
0,1655 g gaben 41,1 ccm N bei 21° und 732 mm.

Ber. für $\left[en_2Cr\begin{smallmatrix}OH\\OH\end{smallmatrix}Cr\,en_2\right](SCN)_4$:		Gef.:
Cr	17,05	17,45 %
N	27,54	27,77 „ .

Nitrat, $\left[en_2Cr\begin{smallmatrix}OH\\OH\end{smallmatrix}Cr\,en_2\right](NO_3)_4 + 2H_2O$.

1 g Diolchlorid wurde in 10 ccm Wasser von 70° gelöst, die filtrierte Lösung mit Natriumnitrat ausgefällt. In quantitativer Ausbeute erhält man das schöne, glänzende, fein krystallinische dunkelblauviolette Nitrat. Dasselbe wurde abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und mit Äther getrocknet.

Das lufttrockene Salz wurde analysiert.

0,1029 g gaben 0,0241 g Cr_2O_3.
0,0972 g gaben 22,5 ccm N bei 20° und 724 mm.
0,1479 g gaben, bei 100° erhitzt, 0,0078 g Gewichtsverlust.

Ber. für $\left[en_2Cr\begin{smallmatrix}OH\\OH\end{smallmatrix}Cr\,en_2\right](NO_3)_4 + 2H_2O$:		Gef.:
Cr	15,75	16,03 %
N	25,40	25,69 „
H_2O	5,44	5,27 „ .

Chromat, $\left[en_2\,Cr\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}Cr\,en_2\right](CrO_4)_2$.

1 g des Diolchlorids wurde in wenig Wasser von 50° gelöst, die filtrierte Lösung mit einigen größeren Stücken Kaliumchromat versetzt; fast sofort scheidet sich das braunrote, fein krystallinische Chromat ab. Dasselbe wurde abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und mit Äther getrocknet. Ausbeute 0,8 g.

0,1016 g gaben 0,0460 g Cr_2O_3.
0,1048 g gaben 15,8 ccm N bei 20° und 718 mm.
0,0973 g, bei 100° erhitzt, ergaben 0,0102 g Gewichtsverlust.

Ber. für $\left[en_2\,Cr\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}Cr\,en_2\right](CrO_4)_2 + 4H_2O$:		Gef.:
Cr	30,57	31,00 %
N	16,47	16,59 „
H_2O	10,56	10,48 „.

Das Cishydroxoaquodithionat, mit überschüssigem Essigsäureanhydrid in der Kälte behandelt, ist nach 24 Stunden vollkommen unverändert. Dasselbe Salz, mit der zehnfachen Gewichtsmenge Essigsäureanhydrid 5 Minuten lang am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt, gibt schon das Dioldithionat, wie durch Überführen desselben in das charakteristische blauviolette Diolbromid konstatiert wurde; wahrscheinlich ist der Umsatz in dieser kurzen Zeit nicht quantitativ.

VI. Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf 1-6-Hydroxoaquodiäthylendiaminchromidithionat.

a) Darstellung des Hydroxoaquodithionats.[1])

0,3 g Transhydroxoaquobromid,

$$\left[en_2\,Cr\begin{matrix}OH\\OH_2\end{matrix}\right]^{1-6}Br_2,$$

wurden in 5 ccm Wasser gelöst, die filtrierte klare Lösung mit einigen großen Natriumdithionatkrystallen versetzt und jetzt so lange geschüttelt, bis sich das Hydroxoaquodithionat abzuscheiden beginnt, was nach einigen Minuten schon der Fall ist. Um vollständige Abscheidung zu erzielen, wurde 1 ccm

[1]) Herr Prof. Pfeiffer stellte mir das Transhydroxoaquobromid zur Verfügung; ihm sei auch an dieser Stelle Dank hierfür ausgesprochen.

Alkohol zugefügt, das Hydroxoaquodithionat abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und mit Äther getrocknet. Ausbeute 0,2 g

$$\left[en_2\,Cr\begin{matrix}OH\\OH_2\end{matrix}\right]^{1-6}S_2O_6.$$

b) 0,1 g des Dithionats wurde mit 5 ccm Essigsäureanhydrid übergossen und 24 Stunden lang in der Kälte stehen gelassen in gut schließendem Glasstöpselfläschchen unter öfterem Umschütteln. Das Produkt wurde von dem vollkommen farblosen Essigsäureanhydrid abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und mit Äther getrocknet. Ausbeute 0,1 g. Das Produkt ist völlig unverändert geblieben und zeigt alle Eigenschaften des Transhydroxoaquodithionats.

Das in der Kälte mit Essigsäureanhydrid behandelte Produkt wurde nunmehr mit 5 ccm Essigsäureanhydrid 5 Minuten lang am Rückfluß zum Sieden erhitzt, abgesaugt, mit Alkohol und Äther gewaschen. Das Reaktionsprodukt ist violettstichig hellbraun gefärbt, enthält jedoch zum größten Teil unverändertes Hydroxoaquodithionat.

0,1 g Hydroxoaquodithionat wurde mit 10 ccm Essigsäureanhydrid 15 Minuten lang erhitzt und das Reaktionsprodukt mit Ammoniumbromid und Wasser verrieben, wobei man einen violettstichig roten Körper erhält, ein Zersetzungsprodukt. Die Bildung des charakteristischen, auch in Spuren erkennbaren Diolbromids der Cishydroxoaquoreihe konnte nicht erkannt werden. Falls das Transhydroxoaquodithionat eine $^1/_2$ Stunde lang am Rückflußkühler mit Essigsäureanhydrid erhitzt wird, so erleidet es tiefe Zersetzung; das Reaktionsprodukt ist graugrün gefärbt, verflüssigt sich an feuchter Luft zu einer halbfesten, violetten Masse, in der jedoch das blauviolette Diolbromid nicht nachgewiesen werden konnte.

VII. Versuche zur Darstellung heterogener Diolsalze.

a) 2,6 g (1 Mol) Hydroxoaquotetramminkobaltisulfat,

$$\left[(NH_3)_4Co\begin{matrix}OH\\OH_2\end{matrix}\right]SO_4,$$

und 3,7 g (1 Mol) Hydroxoaquodiäthylendiaminkobaltidithionat

$$\left[en_2\,Co\begin{matrix}OH\\OH_2\end{matrix}\right]^{1-2}S_2O_6,$$

wurden in einer Reibschale innig vermischt, im Kolben übergossen mit der zehnfachen Gewichtsmenge Essigsäureanhydrid und einige Minuten lang gut umgeschüttelt, dann 2 Stunden lang am Rückflußkühler erhitzt, das Reaktionsprodukt abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und mit Äther getrocknet. Ausbeute 5,6 g. Das Reaktionsprodukt wurde $^1/_2$ Stunde lang mit einem Gemisch von 11 g Ammoniumbromid und 30 ccm Wasser gut verrieben, dann noch 30 ccm Wasser zugefügt, um das überschüssige Ammoniumbromid zu lösen, abgesaugt, gewaschen mit Alkohol und mit Äther getrocknet: 5,5 g. Das Diolbromid wurde in 200 ccm Wasser gelöst und die Lösung mit 10 g Ammoniumbromid ausgefällt, das erhaltene schöne, dunkelrotviolette Bromid abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und mit Äther getrocknet. Die Mutterlauge konnte mit Natriumdithionat ausgefällt werden und ergab schöne, violettrote Krystalle des Dioldithionats.

Sowohl die mikroskopische Untersuchung, bei der man deutlich die beiden Formen der beiden Reihen der Diolsalze erkennt, als auch die ausgeführten Analysen ergaben, daß kein heterogenes Olsalz, sondern das Gemisch beider Diolreihen vorliegt.

Bei dieser Versuchsanordnung konnte die Bildung eines Gemisches beider Dimolreihen noch schärfer erwiesen werden, da eine Trennung beider Reihen besteht. Beim zweiten analogen Experiment wurde das erhaltene Reaktionsprodukt, das Dioldithionat, mit Ammoniumchlorid und Wasser verrieben, wobei nur das Octammindioldithionat in das wasserlösliche Chlorid übergeführt wird; die wäßrige Lösung ergab beim Ausfällen mit Ammoniumchlorid das charakteristische dunkelrubinrote Octammindioldikobaltichlorid in fast quantitativer Ausbeute. Die Analyse erwies es als kohlenstofffrei. Der unlösliche Rückstand wurde durch Verreiben mit Ammoniumbromid und Wasser in das wasserlösliche Tetraäthylendiamindioldikobaltibromid umgesetzt.

b) 2,6 g $\left[(NH_3)_4Co\begin{matrix}OH\\OH_2\end{matrix}\right]SO_4$ und 3,7 g $\left[en_2\,Cr\begin{matrix}OH\\OH_2\end{matrix}\right]^{1-2}S_2O_6$, entsprechend je einem Mol, wurden in einer Reibschale innig vermischt, im Kolben mit der zehnfachen Gewichtsmenge Essigsäureanhydrid übergossen, einige Minuten lang umgeschüttelt

und dann 2 Stunden lang am Rückflußkühler erhitzt. Sofort verfärbte sich das Gemisch intensiver violettstichig rot. Das Reaktionsprodukt wurde abgesaugt von der schwach gelbgrünlich verfärbten Mutterlauge, gewaschen mit Alkohol und mit Äther getrocknet. Ausbeute 5,7 g. Dieses Produkt wurde mit 12 g Ammoniumchlorid und 30 ccm Wasser $^1/_2$ Stunde lang verrieben, von der hell weinrot gefärbten Mutterlauge abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und mit Äther getrocknet. Das erhaltene blaustichig violettrote Reaktionsprodukt wurde mit 200 ccm Wasser von 50° übergossen und die tiefrote Lösung von dem Ungelösten abgesaugt und mit Ammoniumchlorid ausgefällt. Das schöne, dunkelcarminrote Chlorid wurde in guter Ausbeute erhalten und erwies sich bei mikroskopischer Untersuchung als einheitlich; die Analyse ergab jedoch, daß ein kohlenstofffreies Salz vorliegt. Es hatte sich wieder das Octammindioldikobaltisalz gebildet. Das oben erwähnte ungelöste Produkt wurde mit Ammoniumbromid und Wasser verrieben, das erhaltene Bromid in Wasser gelöst und mit Ammoniumbromid ausgefällt. Dem schön krystallisierten, rotstichig blauvioletten Salz sieht man es direkt an, daß es aus zwei Körpern bestehe, aus rotvioletten und blauvioletten Krystallen. Die mikroskopische Untersuchung ergab einwandfrei, daß die rötlichen, langen Prismen des Octammindioldikobaltibromids und die quadratischen blaßblauen Platten des Tetraäthylendiamindioldichromibromids vorliegen. Dieser Versuch wurde eingehender wiederholt und variiert, jedoch mit demselben Erfolg.

c) Analog wurde der Versuch mit je 1 Mol Hydroxoaquodiäthylendiaminchromidithionat,

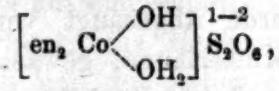
$$\left[en_2\,Cr\begin{matrix}OH\\OH_2\end{matrix}\right]^{1-2} S_2O_6,$$

und Hydroxoaquodiäthylendiaminkobatidithionat,

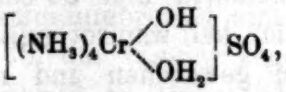
$$\left[en_2\,Co\begin{matrix}OH\\OH_2\end{matrix}\right]^{1-2} S_2O_6,$$ ausgeführt.

Das Reaktionsgemisch wurde zuerst durch Verreiben mit Ammoniumchlorid so getrennt, daß das sich bildende lösliche Chlorid der Chromreihe von dem unveränderten Tetraäthylendiamindioldikobaltidithionat entfernt werden kann.

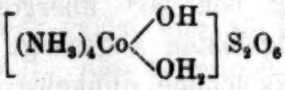
d) Auch die folgenden Versuche, mit je 1 Mol Hydroxoaquodiäthylendiaminkobaltidithionat,



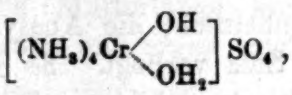
und Hydroxoaquotetramminchromisulfat,



e) bzw. Hydroxoaquotetramminkobaltidithionat,



und Hydroxoaquotetramminchromisulfat,

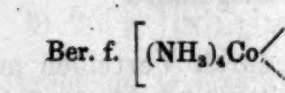


ausgeführt, ergaben stets trotz sorgfältiger Ausführung der Versuche und Variation derselben als Reaktionspropukt das Gemisch der einfachen Dimolreihen.

VIII. Einwirkung von konz. wäßrigem Ammoniak auf Octammindioldikobaltichlorid.

1 g Diolchlorid wurde in 30 ccm wäßrigem Ammoniak in der Kälte rasch gelöst und die filtrierte Lösung sofort vorsichtig, unter stetem Reiben der Glaswand, mit Alkohol ausgefällt. Ein voluminöser Niederschlag fein krystallinischer, blaß violettroter Blättchen fällt aus; derselbe wurde abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und mit Äther getrocknet. Ausbeute 0,6 g. In Wasser löslich mit deutlich alkalischer Reaktion auf Lackmus.

Das lufttrockene Salz wurde analysiert.
0,1004 g gaben 0,1095 g AgCl.
0,1001 g gaben 0,0625 g $CoSO_4$.
0,0860 g gaben 17,2 ccm N bei 17° und 727 mm.

Ber. f. 		Gef.:
Co	23,5	23,75 %
N	22,3	22,52 „
Cl	28,3	27,00 „ .

Das Verhältnis Co : N : Cl = 1 : 4 : 1,88 spricht entschieden dafür, daß Hydroxoaquotetramminkobaltichlorid, wenn auch noch etwas unrein, vorliegt.

IX. Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Hydroxopentamminchromisalze $[(NH_3)_5CrOH]X_2$.

a) Darstellung des Hydroxopentamminchromidithionats, $[(NH_3)_5CrOH]S_2O_6$.

Eine bessere, leichtere Darstellungsweise, als die von S. M. Jörgensen angegebene, wurde ermöglicht unter Berücksichtigung der Arbeitsweise der Umwandlung von Chloropentamminchromichlorid, $[(NH_3)_5CrCl]Cl_2$, in Xanthochromsalze, $[(NH_3)_5CrNO_2]X_2$, nach O. T. Christensen.[1])

20 g des Chloropentamminchlorids wurden mit 300 ccm siedenden Wassers, dem 1 ccm verdünnte Salpetersäure (1:10) beigefügt wurde, übergossen und das Gemisch über direkter großer Drahtnetzflamme zwei Minuten lang unter stetem Umschwenken erhitzt. Man läßt die Lösung langsam erkalten und filtriert von dem ungelösten Chloropentamminsalz ab. Die Operation gelingt stets bei sorgfältiger Ausführung der Angabe gemäß; zu langes Erhitzen bedingt eine rasche Zersetzung, die beim Abkühlen unter Ammoniakabgabe eintritt. Ungelöst verblieben 3—7 g. Die abgekühlte Lösung wurde unter gutem Vermischen mit 5 ccm konzentriertem wäßrigen Ammoniak versetzt, wobei die Farbe nach Tiefrot umschlägt. Dann wurden 20 g festes Natriumdithionat zugesetzt und die Lösung umgeschwenkt, bis alles in Lösung geht. Durch vorsichtige sukzessive Zugabe von 200 ccm Alkohol wurde ein dunkelkarminrotes Salz ausgefällt. Dasselbe wurde abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und mit Äther getrocknet. Die Mutterlauge, mit 100 ccm Alkohol versetzt, gibt ein helleres, nicht ganz reines Hydroxosalz. Ausbeute 12—13,5 g.

Zur Reinigung wurden 10 g des Hydroxopentammindithionats in 20 ccm Wasser von 35° und 6 ccm Eisessig gelöst und die Lösung unter Rühren mit 50 ccm Eisessig ausgefällt, das schön krystallisierte, bräunlich gelbe Aquosalz nach 10 Mi-

[1]) Dies. Journ. [2] 24, 75 (1881); 25, 419 (1882).

nuten abgesaugt, scharf abgepreßt, mit Alkohol gewaschen und mit Äther getrocknet. Ausbeute 8 g.

Das lufttrockene Salz wurde analysiert:

0,2559 g gaben 0,4292 g $BaSO_4$.
0,1065 g gaben 0,0195 g Cr_2O_3.
0,1824 g gaben 27,7 ccm N bei 15° und 720 mm.

1,0342 g, im Vakuum über konz. Schwefelsäure getrocknet, geben kein Wasser ab; die Substanz, bei 80° getrocknet, gibt 0,0217 g Gewichtsverlust = 2,10 %. Die Farbe des Salzes ist hellbräunlichrot. Ferner konnte schon bei dieser Temperatur Ammoniakabgabe konstatiert werden, die für eine Zersetzung des Salzes spricht. Beim Erhitzen des Hydroxosalzes auf 100° beträgt der Gewichtsverlust 0,0680 g = 6,57 %, und das Produkt ist vollkommen verfärbt und erweist sich bei näherer Untersuchung als zersetzt.

Ber. für $[(NH_3)_5CrOH_2]_2(S_2O_6)_3 + 2H_2O$:		Gef.:
Cr	12,62	12,54 %
N	17,00	17,05 „
S	23,29	23,03 „ .

8 g des Aquopentamminsalzes wurden in 150 ccm Wasser gelöst, die filtrierte Lösung auf einmal mit 40 ccm konzentriertem wäßrigen Ammoniak versetzt, unter Verreiben und Kratzen der Glaswand; sehr rasch scheidet sich das reine dunkelkarminrote Hydroxopentamminsalz ab. Dasselbe wurde nach 5—10 Minuten abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und mit Äther getrocknet. Ausbeute 5 g.

Analyse des lufttrockenen Salzes.

0,1030 g gaben 0,0225 g Cr_2O_3.
0,1195 g gaben 21,7 ccm N bei 17° und 720 mm.

Ber. für $[(NH_3)_5CrOH]S_2O_6 + 2H_2O$:		Gef.:
Cr	14,89	14,96 %
N	20,06	20,25 „
H_2O	10,29	— „ .

Jedoch auch das direkt erhaltene Hydroxosalz liegt ziemlich rein vor:

0,1100 g gaben 0,0244 g Cr_2O_3 = 15,19 % Cr.
0,1059 g gaben 18,7 ccm N bei 18° und 727 mm = 19,82 % N.

1,5405 g wurden 15 Stunden lang bei 60° erhitzt; die Gewichtsabnahme beträgt 0,1634 g = 10,06 %. Es konnte jedoch schon bei dieser Temperatur Ammoniakabgabe konstatiert werden, und das Salz nimmt eine violettstichige Nuance an. Erhitzt man das Salz nach S. M. Jörgensen bei 100°, so erhält man einen Gewichtsverlust von 0,2428 g

= 15,7 % und die Substanz ist etwas graugrünlich geworden. Das Hydroxopentamminsalz zersetzt sich schon beim Aufbewahren an der Luft und riecht schwach nach Ammoniak. 2,9910 g, 3 Tage lang im Vakuum über konzentrierter Schwefelsäure getrocknet, ergaben 0,2974 g Gewichtsverlust = 9,94 %. Die Farbe des wasserfreien Hydroxosalzes unterscheidet sich von der des wasserhältigen durch ausgesprochen violettstichigere Nuance.

b) Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf das wasserhältige Hydroxopentamminchromidithionat,

$$\left[Cr\begin{matrix}OH\\(NH_3)_5\end{matrix}\right]S_2O_6 + 2\,aq\,.$$

2 g des reinen Hydroxodithionats wurden mit 8 ccm Essigsäureanhydrid innig verrieben, das Reaktionsprodukt nach 20 Minuten abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und mit Äther getrocknet.[1]) Ausbeute 1,9 g.

Das erhaltene Produkt ist in Wasser löslich, die gelblich gefärbte Lösung reagiert sauer auf Lackmus und gibt beim Ausfällen mit Alkohol gelbliche und rote Kryställchen. Die Analyse und das ganze Verhalten des Reaktionsproduktes spricht dafür, daß das Hydroxosalz in das Aquosalz übergegangen ist, dem vielleicht noch eine Spur des Hydroxosalzes beigemengt ist.

0,1145 g gaben 0,0234 g Cr_2O_3.
0,1495 g gaben 25,8 ccm N bei 16° und 724 mm.

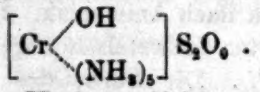
Ber. für $\left[Cr\begin{matrix}OH_2\\(NH_3)_5\end{matrix}\right]_2(S_2O_6)_3$:		$\left[Cr\begin{matrix}OH\\(NH_3)_5\end{matrix}\right]S_2O_6$:	Gef.:
Cr	13,20	16,60	13,99 %
N	17,77	22,36	19,42 „ .

0,5881 g, im Vakuum über konzentrierter Schwefelsäure getrocknet, gaben 0,0135 g H_2O = 2,29 %. Das Aquodithionat verliert erfahrungsgemäß kein Wasser über konzentrierter Schwefelsäure; folglich besagt diese Wasserabgabe, daß ca. $^3/_4$ des Hydroxosalzes in das Aquosalz verwandelt wurden, $^1/_4$ desselben ist unverändert geblieben und gibt beim Trocknen über konzentrierter Schwefelsäure seine beiden Krystallwassermoleküle ab. Dafür spricht ferner die Tatsache, daß die wäßrige Lösung blaues Lackmuspapier stark rötet und rotes Lackmuspapier schwach, aber deutlich bläut.

---

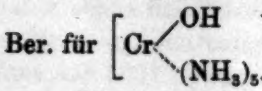
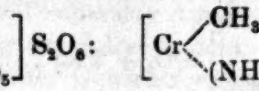
[1]) A. Werner, Ber. 40, 4111 (1907).

c) Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf wasserfreies Hydroxopentamminchromidithionat,



2 g des wasserfreien Hydroxodithionats wurden mit 8 ccm Essigsäureanhydrid 20 Minuten lang verrieben, scharf abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und mit Äther getrocknet. Ausbeute 2 g.

0,1070 g gaben 0,0256 g Cr_2O_3.
0,1315 g gaben 25,6 ccm N bei 18° und 720 mm.

Ber. für			Gef.:
Cr	16,60	14,64	16,25 %
N	22,36	19,72	21,64 „ .

Die Analyse spricht dafür, daß unverändertes Hydroxosalz vorliegt, dem Spuren von Aquosalz beigemengt sind. In Wasser ist das Produkt schwer löslich mit ausgesprochen alkalischer Reaktion auf Lackmus; aber auch blaues Lackmuspapier wird schwach gerötet, zum Zeichen, daß eine Spur Aquosalz vorhanden sei. Mit verdünnter Essigsäure übergossen, geht das Produkt rasch in Lösung, die auf Zusatz von Eisessig die Fällung des gelben Aquosalzes gibt.

1 g des wasserfreien Hydroxopentammindithionats wurde mit 10 ccm Essigsäureanhydrid übergossen und 24 Stunden lang unter öfterem Umschütteln in gut verschlossenem Glasstöpselfläschchen aufbewahrt, das Reaktionsprodukt abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und mit Äther getrocknet. Ausbeute 1 g.

0,1700 g gaben 0,0415 g Cr_2O_3.
0,1224 g gaben 24,3 ccm N bei 17° und 724 mm.

Ber. für $[(NH_3)_5CrOH]S_2O_6$:		Gef.:
Cr	16,60	16,72 %
N	22,36	22,26 „ .

Das Reaktionsprodukt ist in Wasser schwer löslich; die Lösung bläut stark rotes Lackmuspapier, hingegen bleibt blaues Lackmuspapier unverändert. Es ist also keine Spur von Aquosalz vorhanden. Mit etwas verdünnter Essigsäure geht das Produkt leicht in Lösung; die gelbe Lösung wird auf Zusatz von Eisessig wieder ausgefällt. Das Hydroxodithionat verblieb demnach vollkommen unverändert.

1 g des wasserfreien Hydroxopentamminchromidithionats wurde mit 15 ccm Essigsäureanhydrid 15 Minuten lang am

Rückflußkühler erhitzt; das Produkt verfärbte sich rasch violettstichig. Es wurde abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und mit Äther getrocknet. An der Glaswand des Kolbens bemerkt man etwas eines grünen Zersetzungsprodukts, und auch das Reaktionsprodukt ist nicht rein violettstichig, sondern weist hier und da grüne Flecken auf. Mit wenig Wasser gibt es eine trübe Lösung, die blaues Lackmuspapier rötet, aber auch rotes, wenn auch schwach, bläut. Mit verdünnter Essigsäure erhält man eine trübe gelbliche Lösung.

0,1097 g gaben 0,0268 g Cr_2O_3 = 16,78 % Cr.

0,1314 g gaben 19,7 ccm N bei 17° und 724 mm = 16,81 % N. Es liegt demnach ein Zersetzungsprodukt vor.

Auch Hydroxoaquosulfat, in verdünnter Essigsäure gelöst und mit Eisessig gefällt, gibt das entsprechende Diaquotetramminsulfat.

3 g Hydroxoaquotetramminkobaltisulfat wurden in einem Gemisch von 2 ccm Eisessig und 13 ccm Wasser gelöst und die tief violettrote Lösung mit 20 ccm Eisessig ausgefällt. Der krystallinische Niederschlag wurde abgesaugt, scharf abgepreßt, mit Alkohol gewaschen und mit Äther getrocknet. Die lufttrockenen, violettroten Krystalle wurden analysiert.

0,1134 g gaben 0,0521 g $CoSO_4$.

0,1091 g gaben 0,1139 g $BaSO_4$.

0,1092 g gaben 16,5 ccm N bei 17° und 724 mm.

0,7704 g, bei 110°—120° bis zur Gewichtskonstanz erhitzt, gaben 0,1452 g Gewichtsverlust. Das getrocknete Salz ist violett und erwies sich identisch mit dem Diaquotetramminkobaltisulfat von S. M. Jörgensen.[1])

Co : N : S = 2 : 8 : 3.

Ber. für $[(NH_3)_4Co(OH_2)_2]_2(SO_4)_3 + 3aq$:		Gef.:
Co	17,67	17,48 %
N	16,81	16,94 „
SO_4	43,14	42,95 „
H_2O	18,86	18,85 „ .

Auch bei diesem Diaquotetramminkobaltisulfat haben wir nach A. Werner[2]) die drei Krystallwassermoleküle in bezug auf das Zentralatom in zweiter Bindungszone eingelagert anzusehen, entsprechend der Formulierung:

$$[(NH_3)_4Co(OH_2)_2]_2\left(\begin{matrix}OH_2\\OSO_3\end{matrix}\right)_3.$$

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 2, 296 (1892).

[2]) A. Werner, Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorg. Chem., S. 312, 1913.

X. Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Dihydroxodiaquodiamminchromisalze.

a) Darstellung des Dihydroxodiaquodiamminchromibromids[1]),

$$\left[(NH_3)_2Cr\begin{matrix}(OH)_2\\(OH_2)_2\end{matrix}\right]Br + 1\,aq.$$

50 g Reineckesches Salz, $[(NH_3)_2Cr(SCN)_4]K$, wurden fein verrieben und mit 200 ccm Wasser von 80° übergossen, wobei nur ein Teil in Lösung geht. In den erkalteten Krystallbrei läßt man langsam innerhalb einiger Stunden 420 g Brom zutropfen. Das Zutropfen des Broms wird so reguliert, daß die Temperatur des Reaktionsgemisches bei 30°—50° gehalten wird, und zu dem Zwecke ist eine Kühlung mit Wasser von Zeit zu Zeit nötig. Zum Schluß kann man das Brom rascher zufließen lassen, ohne daß die Temperatur ansteigt. Nach mehrtägigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur saugt man das Reaktionsprodukt scharf ab und verreibt das abgepreßte Produkt mit etwas Alkohol, saugt ab, wäscht mit wenig Alkohol und viel Äther. Ausbeute 55—60 g grünes Salz.

100 g des Rohproduktes wurden mit 100 ccm Wasser von 60° übergossen und rasch umgeschwenkt und die erhaltene kalte Lösung durch eine große Nutsche schnell abgesaugt. Das im Kältegemisch sofort abgekühlte Filtrat wurde mit 100 g abgekühlter konzentrierter Bromwasserstoffsäure (spez. Gew. 1,78) versetzt. Sofort scheidet sich ein intensiv grünes Krystallpulver aus, das nach 5 Minuten abgesaugt und mit Alkohol und Äther gewaschen wurde. Ausbeute 50 g

$$\left[(NH_3)_2Cr\begin{matrix}(OH_2)_2\\Br_2\end{matrix}\right]Br\,.$$

b) Aus diesem einmal umgefällten Salz wurden die entsprechenden Dihydroxosalze dargestellt.

1,9081 g des Dihydroxobromids,

$$\left[(NH_3)_2Cr\begin{matrix}(OH)_2\\(OH_2)_2\end{matrix}\right]Br + H_2O\,,$$

---

[1]) A. Werner u. J. Dubsky, Ber. 40, 4085 (1907); J. Dubsky, Dissertation Zürich 1908.

wurden mehrere Tage lang im Vakuum über konzentrierter Schwefelsäure getrocknet, bis konstantes Gewicht eintrat. Der Gewichtsverlust beträgt 0,1361 g H_2O = 7,13 %.

Berechnet für 1 Mol. H_2O = 7,09 %.

1 g des getrockneten Bromids wurde mit 10 ccm Essigsäureanhydrid übergossen und 24 Stunden lang in einem gut schließenden Glasstöpselfläschchen unter öfterem Umschütteln stehen gelassen, abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und mit Äther getrocknet.

0,1109 g gaben 0,0857 g Cr_2O_3.

Ber. für $\left[(NH_3)_2Cr\begin{matrix}(OH)_2\\(OH_2)_2\end{matrix}\right]Br$: Gef.:

Cr 22,08 22,04 %.

Das Hydroxosalz blieb unverändert. Als dasselbe mit Essigsäureanhydrid in der Siedehitze behandelt wurde, wurde nach einigen Minuten eine klare grüne Lösung erhalten, die, über Kalk und Ätzkali eindunsten gelassen, einen grünen halbfesten Sirup hinterläßt. Auch das Rhodanat geht beim Kochen mit Essigsäureanhydrid in Lösung, die einen Krystallbrei ergab, der beim Abpressen am Ton einen hellgrünen Körper, ein Zersetzungsprodukt gibt. Besser eignen sich sonst für diese Versuche das Dithionat und Sulfat. Das über konz. Schwefelsäure getrocknete Dihydroxoaquodiamminchromidithionat bzw. das Hydroxotriaquodiamminchromisulfat wurden mit der zehnfachen Gewichtsmenge Essigsäureanhydrid übergossen und 10 Minuten lang am Rückflußkühler erhitzt. Rasch färbten sich die Produkte graugrün, wurden abgesaugt, mit Alkohol und Äther gewaschen. In Wasser sind die Reaktionsprodukte unlöslich, auch beim Ansäuern mit Essigsäure. Die ausgeführten Analysen ergaben, daß auch hier eine tiefere Zersetzung eintrat.

XI. Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Hydroxoaquodipyridindiamminkobaltidithionat.

Das Hydroxoaquodithionat[1]),

$$\left[(NH_3)_2Py_2Co\begin{matrix}OH\\OH_2\end{matrix}\right]S_2O_6,$$

mit der zehnfachen Gewichtsmenge Essigsäureanhydrid 10 Minuten lang am Rückflußkühler erhitzt, geht zum größten Anteile in Lösung. Die blaue Lösung von unverändertem Aus-

[1]) A. Werner, Ber. 40, 472 (1907).

gangsmaterial abgesaugt und über Kalk und Ätzkali im Vakuum stehen gelassen, hinterläßt beim Eindunsten eine tiefgrüne, zähe Masse, die sich zum weiteren Verarbeiten nicht eignet.

XII. Versuche mit Hydroxonitrotetramminkobaltisalzen.

Als Ausgangsmaterial diente das Croceochlorid[1]),

$$\left[(NH_3)_4Co(NO_2)_2\right]^{1-6}Cl,$$

das in das Chloronitrotetramminkobaltichlorid übergeführt wurde:

$$\left[(NH_3)_4Co\begin{matrix}Cl\\NO_2\end{matrix}\right]Cl;$$

dieses ergab über das Aquosalz

$$\left[(NH_3)_4Co\begin{matrix}OH_2\\NO_2\end{matrix}\right]X_2$$

das benötigte Hydroxonitrotetramminkobaltinitrat[2]):

$$\left[(NH_3)_4Co\begin{matrix}OH\\NO_2\end{matrix}\right]NO_3.$$

a) Einwirkung von Kobaltsalzen.

3 g Hydroxonitrat wurden in einer Stöpselflasche mit 50 ccm Wasser übergossen und ca. 10 Minuten lang geschüttelt; die filtrierte Lösung wurde allmählich mit 6 g krystallisiertem Kobaltchlorid versetzt. Nach der Zugabe von etwa 3 g wurde eine Trübung wahrgenommen und ein grünliches, gelatinöses Salz scheidet sich ab; deshalb wurde die Lösung mit 6 ccm verdünnter Essigsäure (1 : 10) versetzt; die erhaltene klare Lösung reagiert schwach alkalisch. Jetzt wurde schnell der Rest des Kobaltsalzes zugefügt, die klare Lösung abgekühlt unter stetem Reiben der Glaswand. Das sich abscheidende Salz wurde abgesaugt, mit Alkohol und Äther gewaschen. Ausbeute 1 g. Das Salz löst sich im Wasser auf; die Lösung rötet blaues Lackmuspapier und bläut schwach rotes Lackmus.

Das Produkt wurde mit 60 ccm Wasser kurze Zeit geschüttelt, von Ungelöstem abfiltriert und das Filtrat portionenweise mit 15 g Kaliumchlorid versetzt, das sich vollkommen

[1]) S. M. Jörgensen, Zeitschr. anorg. Chem. 17, 469 (1898).
[2]) A. Werner, Ber. 40, 4119 (1907).

auflöste. Die Lösung setzte allmählich schöne, ziegelrote Krystalle ab, die abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und mit Äther getrocknet wurden.

0,1290 g gaben 0,0804 g $CoSO_4$.
0,1153 g gaben 29,0 ccm N bei 18° und 726 mm.
0,1176 g gaben 0,1265 g AgCl.

Ber. für $\left[(NH_3)_4Co\begin{matrix}OH_2\\NO_2\end{matrix}\right]Cl_2$:		Gef.:
Co	22,52	23,71 %
N	28,19	26,80 „
Cl	26,60	27,07 „.

Co : N : Cl = 1 : 5 : 1,9.

Die Analyse spricht dafür, daß sich kein Kobaltochlorid angelagert habe, denn dann wäre das Verhältnis C : N nicht 1 : 5. Die Essigsäure hat das Aquosalz gebildet und dieses, mit etwas Hydroxosalz verunreinigt, liegt vor.

3 g Hydroxonitrotetramminkobaltinitrat wurden analog in 50 ccm Wasser gelöst und das Filtrat allmählich mit 6 g krystallisiertem Kobaltchlorid versetzt, bis sich alles löst und von dem abgeschiedenen grünen, gelatinösen Salz abgesaugt. Das auf Lackmus stark alkalisch reagierende Filtrat wurde mit 10 g Kaliumchlorid versetzt, wobei ein schönes, gelbes Salz ausfällt. Ausbeute 1,7 g.

Dasselbe wurde in 25 ccm Wasser gelöst und die filtrierte, dunkelgelbrote Lösung mit 0,8 g Kaliumchlorid allmählich ausgefällt. Die schönen, glänzenden, gelben Blättchen wurden abgesaugt, mit etwas wäßrigem Alkohol (1 : 1) und dann mit Alkohol gewaschen und mit Äther getrocknet. Durch das Waschen mit verdünntem Alkohol wurde das Salz etwas matt; die wäßrige Lösung des Salzes reagiert alkalisch.

0,1112 g gaben 0,0635 g $CoSO_4$.
0,1173 g gaben 26,9 ccm N bei 20° und 734 mm.
0,1320 g gaben 0,1100 g AgCl.

Ber. für $\left\{\left[(NH_3)_4Co\begin{matrix}OH\\NO_2\end{matrix}\right]Cl\right\}_2 HCl + 3H_2O$:		Gef.:
Co	21,81	21,72 %
N	25,95	25,80 „
Cl	19,66	20,60 „.

Co : N : Cl = 1 : 5 : 1,58.

Es liegt demnach anomales Chlorid vor.

b) Einwirkung von Nickelsalzen.

3 g Hydroxonitrotetramminkobaltinitrat wurden auf dieselbe Weise wie oben in 50 ccm Wasser gelöst und das Filtrat allmählich mit 10 g krystallisiertem Nickelchlorid versetzt; das abgeschiedene grüne, gelatinöse Salz wurde abfiltriert, das braune Filtrat mit Kaliumchlorid ausgefällt: 1,3 g. Das erhaltene Salz wurde in 60 ccm Wasser gelöst, die alkalisch reagierende Lösung mit Kaliumchlorid ausgesalzen und das schöne, ziegelrote, flimmernde Salz abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und mit Äther getrocknet.

0,1074 g gaben 0,0654 g $CoSO_4$.
0,1209 g gaben 0,1315 g AgCl.
Co : Cl = 1 : 1,93.

Das Salz ist nickelfrei; es liegt ziemlich reines Aquonitrotetramminkobaltichlorid vor: $\left[(NH_3)_4Co\begin{matrix}OH_2\\NO_2\end{matrix}\right]Cl_2$.

XIII. Benzolsulfonsaures Eisen.

a) Einwirkung der wäßrigen Benzolsulfonsäure auf frisch dargestelltes Eisenhydroxyd.

1. Aus 13 g krystallisiertem Eisenchlorid (2 Mol) frisch dargestelltes Eisenhydroxyd wurde noch feucht in 35 g einer 33 prozent. Benzolsulfonsäurelösung eingetragen (3 Mol) und das mit Wasser verdünnte Gemisch ca. 48 Stunden lang am Wasserbade in einem enghalsigen Kolben erhitzt. Die Lösung wurde von dem überschüssigen Eisenhydroxyd abgesaugt, das stark sauer auf Lackmus reagierende Filtrat bis fast zur Trockne eingedampft. Der erhaltene braungelbe Rückstand wurde auf einer Tonplatte scharf abgepreßt. Ausbeute 20 g eines gelben Pulvers.

Das hellgelbe Eisensalz wurde aus Essigäther umkrystallisiert. Beim Verdunsten des Lösungsmittels wurde ein Sirup erhalten, der nach 24 Stunden zu einer halbfesten Masse erstarrte, die am Ton scharf abgepreßt wurde. Die hellgelben Blättchen, am Platinspatel erhitzt, schmelzen schon bei niedriger Temperatur und verbrennen alsdann mit leuchtender Flamme. Im Schmelzpunktröhrchen beobachtet man bei 56° ein Zusammensintern der Substanz, bei 60° eine trübe, bei 80° eine klare, braungelbe Schmelze; bei 120° erfolgt eine lebhafte Wasserabgabe und bei 160° ist die Masse wieder fest und braungelb.

0,2213 g, bei 70°—80° bis zum konstanten Gewicht getrocknet, ergaben 0,0509 g Gewichtsverlust, = 23,00 %. Der Trockenrückstand ist braungelb gefärbt und färbt sich an feuchter Luft wieder gelblichweiß unter gleicher Gewichtszunahme.

0,2113 g gaben 0,0255 g Fe_2O_3.
0,1694 g gaben 0,1944 g CO_2.
0,1660 g gaben 0,1907 g CO_2.
0,1526 g gaben 0,1580 g $BaSO_4$.

0,1985 g wurden in heißer, wäßriger Lösung mit $^1/_{10}$ n Kalilauge und Phenolphtalein als Indikator titriert. Sobald 8,4 ccm $^1/_{10}$ n Kalilauge verbraucht worden sind, ist das Eisenhydroxyd plötzlich ausgefallen und bei 8,6 ccm färbt sich die klare Flüssigkeit über dem Eisenhydroxyd blaß rosa, = 13,89 % S.

Ber. für $[Fe(OH_2)_6](C_6H_5SO_3)_3 + 3aq$:		Gef.:	
Fe	8,15	8,44 %	
C	31,40	31,30	31,33 %
S	13,90	14,21	13,89 „
H_2O	23,50	23,00 %	

2. Frisch dargestelltes Eisenhydroxyd im Überschuß wurde in der Kälte mit wäßriger Benzolsulfonsäurelösung mehrere Tage lang geschüttelt, die stark sauer reagierende Flüssigkeit von dem überschüssigen Eisenhydroxyd abfiltriert und das Filtrat in der Kälte eindunsten gelassen. Man erhält einen dickflüssigen Sirup, der bald zu einem Krystallbrei erstarrt. Die Krystalle werden scharf abgesaugt und auf Ton und zwischen gehärtetem Filtrierpapier getrocknet. Hellgelbe Tafeln.

0,2175 g gaben 9,2 ccm $^1/_{10}$ n KOH.
0,3388 g gaben 14,45 ccm $^1/_{10}$ n KOH.
0,1183 g gaben 0,0137 g Fe_2O_3.

0,3520 g, bei 100° bis zum konstanten Gewicht getrocknet, ergaben 0,0841 g Gewichtsverlust. Der Trockenrückstand ist braungelb, zeigt Spuren von Zersetzung.

Ber. für $[Fe(OH_2)_6](C_6H_5SO_3)_3 + 3aq$:		Gef.:	
Fe	8,15	8,11 %	
S	13,90	13,68	13,56 %
H_2O	23,50	23,89 %	

b) Einwirkung der wäßrigen Lösungen von benzolsulfonsaurem Baryum und Ferrisulfat.

28 g des Baryumsalzes wurden in 500 ccm heißem Wasser gelöst und die Lösung mit einer solchen von 8 g käuflichem

trockenen Ferrisulfat in 400 ccm Wasser ausgefällt. Das Gemisch wurde einige Stunden lang stehen gelassen und von dem abgeschiedenen Baryumsulfat dekantiert und filtriert, das hellgelbe Filtrat zur Trockne eingedampft. Ausbeute 23 g.

Das erhaltene hellgelbe Salz wurde in wenig heißem Wasser gelöst und die Lösung fraktioniert krystallisieren gelassen. Die ersten Fraktionen enthalten etwas des Baryumsalzes. Die mittleren und letzten Fraktionen ergaben ein hellgelbes Salz in sehr schönen, wasserklaren großen Platten. Um die Krystalle zu isolieren, ist es nötig, dieselben von der sirupösen Mutterlauge scharf abzusaugen und zwischen gehärtetem Filtrierpapier zu trocknen. Die wäßrige Lösung reagiert stark sauer auf Lackmus. Die Krystalle färben sich bei 30°—40° gelblich, geben bei 56° eine braungelbe Schmelze, die bei 150°—160° wieder fest wird.

0,2462 g gaben 0,0295 g Fe_2O_3.
0,1462 g gaben 6,4 ccm $^1/_{10}$ n KOH.
0,1717 g gaben 7,45 ccm $^1/_{10}$ n KOH.
0,3164 g, bei 70°—80° getrocknet, ergaben 0,0745 g H_2O.

Ber. für $[Fe(OH_2)_6](C_6H_5SO_3)_3 + 3aq$:		Gef.:
Fe	8,15	8,38 %
S	13,90	14,04 14,10 %
H_2O	23,50	23,55 %.

XIV. Benzolsulfinsaures Eisen.

4,3 g Benzolsulfinsäure wurden in 30 ccm Alkohol gelöst und die filtrierte Lösung mit einer solchen von 3 g krystallisiertem Eisenchlorid in 25 ccm Wasser versetzt. Ein voluminöser, gelber Niederschlag fällt sofort aus; derselbe wird abgesaugt, mit kaltem Wasser und später mit Alkohol gewaschen, bis man klares Filtrat erhält. Das lockere, orangegelbe Salz wurde einige Stunden lang auf einer Tonplatte getrocknet und dann noch eine Stunde lang bei 100° erhitzt.

1,6696 g gaben 0,0196 g Gewichtsverlust, = 1,17 %.

Die Substanz, am Platinspatel erhitzt, verbrennt plötzlich mit einer leuchtenden Flamme, unter Zurücklassen einer schwer verbrennbaren Kohle. Im Schmelzpunktröhrchen bis 270° erhitzt, erleidet die Substanz allmählich Zersetzung und ist alsdann grauweiß gefärbt. Bei mikroskopischer Vergrößerung

beobachtet man kleine, undeutlich ausgebildete, gelbe Krystalle. Die Analyse des getrockneten Salzes ergab:

0,1100 g gaben 0,0179 g Fe_2O_3.
0,1004 g gaben 0,1653 g CO_2.
0,0968 g gaben 0,1588 g CO_2.

Ber. für $Fe(C_6H_5SO_2)_3$:		Gef.:	
Fe	11,67		11,38 %
C	45,09	44,90	44,74 %.

XV. Zur Frage der Valenzisomerie bei heterogenen Halogenverbindungen.

(Gemeinschaftlich mit S. Vretos.)

Darstellung des chlorwasserstoffsauren Papaverins.[1])

Alkoholische heiße Lösung des Papaverins wurde mit der berechneten Menge Salzsäure, die in etwas Alkohol aufgenommen wurde, versetzt und die Lösung verdunsten gelassen. Erhalten schöne, gut ausgebildete Prismen.

0,1421 g gaben 0,0549 g AgCl.

Ber. für $C_{20}H_{21}O_4N.HCl$:		Gef.:
Cl	9,44	9,58 %.

Darstellung des bromwasserstoffsauren Papaverins.[2])

Bei analoger Arbeitsweise wurde das Salz in schönen, glänzenden, weißen Prismen erhalten.

0,1660 g gaben 0,0746 g AgBr.

Ber. für $C_{20}H_{21}O_4N.HBr$:		Gef.:
Br	19,04	19,12 %.

Darstellung des jodwasserstoffsauren Papaverins.[3])

Dasselbe wurde in analoger Weise erhalten in schönen, gelben, gut ausgebildeten Kryställchen.

0,1102 g gaben 0,0548 g AgJ.

Ber. für $C_{20}H_{21}O_4N.HJ$:		Gef.:
J	27,19	26,88 %.

---

[1]) O. Hesse, Ann. Chem. 153, 78 (1870); G. Merck, ebenda 66, 126 (1848); G. Goldschmiedt, Monatsh. Chem. 6, 674 (1885).
[2]) G. Goldschmiedt, ebenda 6, 677 (1885).
[3]) G. Goldschmiedt, Monatsh. Chem. 6, 678 (1885).

Papaverinchlorhydrat–Cadmiumbromid.

1 g des Papaverinchlorhydrats (2 Mol) wurde in ca. 50 ccm heißem, absolutem Alkohol gelöst und zu der erkalteten Lösung eine kalte Lösung von 0,36 g Cadmiumbromid (1 Mol) in ca. 10 ccm absolutem Alkohol zugefügt. Sofort fällt ein weißer, ganz feinkrystallinischer, seidenglänzender Niederschlag aus. Ausbeute 1,2 g. Das Salz wurde im Vakuum über konz. Schwefelsäure getrocknet. Im Schmelzpunktröhrchen erhitzt färbt sich das Salz über 100° gelblich und schmilzt bei 185°.

Die ersten Versuche wurden ausgeführt mit gewöhnlichem, wasserhältigem Cadmiumsalz, und das erhaltene Doppelsalz scheint 1 Mol Wasser zu enthalten.

0,1222 g gaben 0,0746 g (AgBr + AgCl), entspr. 0,0646 g AgCl.
0,1092 g gaben 0,0667 g (AgBr + AgCl), entspr. 0,0577 g AgCl.

Ber. für $(C_{20}H_{21}O_4N.HCl)_2.CdBr_2$:		Gef.:	
Br	15,63	14,74	14,73 %
Cl	6,93	6,54	6,53 „.

0,4304 g des Salzes wurden längere Zeit bei 80° getrocknet und ergaben 0,0068 g Gewichtsverlust, entspr. 1,58 %. 1 Mol H_2O = 1,76 %. Das erhitzte Salz sieht vollkommen unverändert aus.

Die weiteren Versuche wurden mit wasserfreiem Cadmiumsalz ausgeführt und das erhaltene Doppelsalz ist analysenrein.

0,1059 g gaben 0,0681 g (AgBr + AgCl), entspr. 0,0589 g AgCl.

Gefunden:		
	Br	15,53 %
	Cl	6,90 „.

Papaverinbromhydrat–Cadmiumchlorid.

1 g des Papaverinbromhydrats (2 Mol) wurden in ca. 50 ccm heißem absolutem Alkohol gelöst und nach dem Erkalten mit einer kalten Lösung von (1 Mol) 0,22 g Cadmiumchlorid in ca. 20 ccm absolutem Alkohol vermischt. Ein weißer, feinkrystallinischer, seidenglänzender Niederschlag fällt aus. Ausbeute 1,2 g. Das Salz wurde im Vakuum über konz. Schwefelsäure getrocknet. Im Schmelzpunktsröhrchen beobachtete man über 100° Gelbfärbung und Schmelzen bei 185°.

0,0918 g gaben 0,0588 g AgBr + AgCl, entspr. 0,0509 g AgCl.

Ber. für $(C_{20}H_{21}O_4N.HBr)_2.CdCl_2$:		Gef.:
Br	15,63	15,48 %
Cl	6,93	6,87 „.

Die Löslichkeitsbestimmung der beiden Salze wurde so ausgeführt, daß ca. 0,4 g von jeder Substanz mit mit 50 ccm absolutem Alkohol übergossen und in einer gut schließenden Glasstopfenflasche 2 Stunden lang bei Zimmertemperatur geschüttelt wurden. Je 10 ccm der filtrierten Lösung ergaben nach dem Verdunsten des Alkohols die gleiche Gewichtsmenge (0,0028 g) Substanz.

Papaverinchlorhydrat-Cadmiumjodid.

1 g Papaverinchlorhydrat wurde in 50 ccm heißem, absolutem Alkohol gelöst und die erkaltete Lösung mit einer kalten Lösung von 0,48 g Cadmiumjodid in 20 ccm absolutem Alkohol versetzt. Sofort fällt ein feinkrystallinischer, weißer Niederschlag aus. Bei starker Vergrößerung sieht man feine, zu Krystallaggregaten vereinigte Blättchen. Das Salz wurde im Vakuum über konz. Schwefelsäure getrocknet und im Dunkeln aufbewahrt. Bei allen Papaverindoppelsalzen wurde beobachtet, daß sie eine Spur des Lösungsmittels hartnäckig zurückhalten, dieselbe jedoch beim Trocknen bei 60°—80° abgeben. Schmp. 176°.

0,0991 g gaben 0,0663 g AgCl + AgJ, entspr. 0,0503 g AgCl.[1])

Ber. für $(C_{20}H_{21}O_4N.HCl)_2.CdJ_2$:		Gef.:
Cl	6,36	6,28 %
J	22,74	22,47 „ .

Papaverinjodhydrat-Cadmiumchlorid.

1 g Papaverinjodhydrat (2 Mol) wurde in 50 ccm heißem, absolutem Alkohol gelöst und die erkaltete Lösung mit einer kalten Lösung von 0,2 g Cadmiumchlorid (1 Mol.) in 20 ccm absolutem Alkohol vermischt. Sofort fällt ein weißer, feinkrystallinischer Niederschlag aus, der bei starker Vergrößerung

---

[1]) Zur Analyse wurden die Doppelsalze mit halogenfreier Soda in wäßriger Lösung oder Suspension aufgekocht, das Papaverin abfiltriert durch Dekantieren und sorgfältiges Waschen mit heißem Wasser, das Filtrat mit Salpetersäure angesäuert, zum Sieden erhitzt, um die Kohlensäure zu verjagen, und dann wie üblich ausgefällt.

sich als zu charakteristischen Krystallaggregaten vereinigte Blättchen erweist. Das Doppelsalz wurde im Vakuum über konz. Schwefelsäure getrocknet und im Dunkeln aufbewahrt. Schmp. 176°.

0,1617 g gaben 0,1089 g AgJ + AgCl, entspr. 0,0826 g AgCl.

Ber. für $(C_{20}H_{21}O_4N.HJ)_2.CdCl_2$:		Gef.:
Cl	6,36	6,32 %
J	22,74	22,62 „ .

Die Löslichkeitsbestimmung der beiden Salze

wurde wieder so ausgeführt, daß je 0,2 g beider Substanzen in einer gut schließenden Stöpselflasche mit 50 ccm absolutem Alkohol übergossen und nach zweistündigem Schütteln je 10 ccm der filtrierten Lösung verdunsten gelassen wurden. In beiden Fällen wurden 0,0040 g Trockensubstanz erhalten.

Papaverinbromhydrat–Cadmiumjodid.

1 g Papaverinbromhydrat (2 Mol) wurde in 50 ccm heißem, absolutem Alkohol gelöst und in der Kälte mit einer Lösung von 0,4 g Cadmiumjodid (1 Mol) in 20 ccm absolutem Alkohol versetzt. Sofort fällt ein weißer, feinkrystallinischer Niederschlag aus, der im Vakuum über konz. Schwefelsäure getrocknet wurde. Ausbeute 1,4 g. Schmp. 188°.

0,1275 g gaben 0,0876 g AgBr + AgJ, entspr. 0,0594 g AgCl.

Ber. für $(C_{20}H_{21}O_4N.HBr)_2.CdJ_2$:		Gef.:
Br	13,26	13,00 %
J	21,05	20,63 „ .

Papaverinjodhydrat–Cadmiumbromid.

1 g Papaverinjodhydrat wurde in 50 ccm heißem, absolutem Alkohol gelöst, die kalte Lösung mit einer Lösung von 0,3 g Cadmiumbromid in 20 ccm absolutem Alkohol vermischt. Sofort fällt ein weißer, feinkrystallinischer Niederschlag aus, der abgesaugt und im Vakuum über konz. Schwefelsäure getrocknet wurde. Ausbeute 1,4 g. Schmp. 188°.

0,1517 g gaben 0,1057 g AgJ + AgBr, entspr. 0,0718 g AgCl.

Ber. für $(C_{20}H_{21}O_4N.HJ)_2.CdBr_2$:		Gef.:
Br	13,26	13,19 %
J	21,05	20,93 „ .

Papaverinbromhydrat–Zinkchlorid.

1 g Papaverinbromhydrat wurde in 50 ccm heißem, absolutem Alkohol gelöst, die abgekühlte Lösung mit einer Lösung von 0,16 g Zinkchlorid in absolutem Alkohol versetzt. Sofort fällt ein schönes, feinkrystallinisches, glänzendes Salz aus, das schwach gelblich nuanciert ist. Das Salz wurde im Vakuum über konz. Schwefelsäure getrocknet. Ausbeute 1,4 g. Schmelzpunkt 177°.

0,1017 g gaben 0,0666 g AgBr + AgCl, entspr. 0,0576 g AgCl.

Ber. für $(C_{20}H_{21}O_4N.HBr)_2.ZnCl_2$:		Gef.:
Cl	7,26	7,00 %
Br	16,37	15,80 „ .

Papaverinchlorhydrat–Zinkbromid.

1 g Papaverinchlorhydrat wurde in 50 ccm heißem, absolutem Alkohol gelöst und die erkaltete Lösung mit einer solchen von 0,3 g Zinkbromid in absolutem Alkohol vermischt. Sofort fällt das schwach gelblich nuancierte, feinkrystallinische, glitzernde Doppelsalz aus. Das Salz wurde abgesaugt, im Vakuum über konz. Schwefelsäure getrocknet. Ausbeute 1,4 g. Schmp. 177°.

0,1461 g gaben 0,0964 g (AgBr + AgCl), entspr. 0,0834 g AgCl.

Ber. für $(C_{20}H_{21}O_4N.HCl)_2.ZnBr_2$:		Gef.:
Cl	7,26	7,06 %
Br	16,37	15,92 „ .

Auch bei den Zinkdoppelsalzen machten wir die Erfahrung, daß sie hartnäckig eine Spur des Lösungsmittels zurückhalten, dieselbe jedoch beim Trocknen bei 60°—80° abgeben. Bei 100° getrocknet nuancieren sich die Salze gelblich, es tritt teilweise Zersetzung ein. Diese Zersetzung beobachtete schon G. Goldschmiedt bei dem Doppelsalz Papaverinchlorhydrat–Zinkchlorid.[1]) Die Substanz, bei 100° getrocknet, gibt 2—4%

[1]) Monatsh. Chem. 6, 680 (1885).

Gewichtsverlust. Trotzdem enthält das Doppelsalz kein Krystallwasser, sondern der Gewichtsverlust stammt von einer Einwirkung von Zinkchlorid auf Papaverinchlorhydrat.

XVI. Dreiwertige Metallsalze der Xanthogensäure.

(Gemeinschaftlich mit S. Vretos.)

Xanthogensaures Eisen.

20 g Kaliumxanthogenat wurden in 60 ccm Wasser gelöst und mit einer Lösung von 15 g krystallisiertem Ferrichlorid in 20 ccm Wasser versetzt, unter stetem Verreiben. Sofort entsteht ein braunschwarzer, halbfester Niederschlag, der jedoch in kurzer Zeit erstarrt. Man dekantiert und wäscht gut mit Wasser und trocknet den Niederschlag auf einer Tonplatte. Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Schwefelkohlenstoff erhält man das Ferrixanthogenat analysenrein in schönen, kleinen, braunschwarzen Krystallen.

Molekulargewichtsbestimmung nach der Gefriermethode:

Lösungsmittel: 17,14 g Äthylenbromid:

Gelöste Substanz	Depression	Mol.-Gew.
0,2494 g	0,189	385
0,4188 g	0,318	384

Theorie für $Fe(C_2H_5OCS_2)_3$ = 419.

Analyse des lufttrockenen Salzes:

0,1248 g gaben 0,0228 g Fe_2O_3.
0,1026 g gaben 0,0191 g Fe_2O_3.

Ber. für $Fe(C_2H_5OCS_2)_3$:		Gef.:	
Fe	13,36	12,78	13,02 %.

Eine konzentrierte Lösung des Ferrixanthogenats in Pyridin wurde so lange tropfenweise mit Wasser versetzt, bis eine bleibende Trübung entsteht. Sehr schnell erstarrte dann alles zu einem Krystallbrei prachtvoll glänzender, goldgelber Blättchen, die abgesaugt, auf Tonplatten getrocknet und kurze Zeit im leeren Exsiccator evakuiert wurden.

0,2176 g Substanz wurden bei 80° getrocknet und ergaben 0,1418 g Gewichtsverlust, = 65,17 %. Es entweicht gleichzeitig mit Pyridin auch Schwefelkohlenstoff und die Substanz erleidet eine tiefgehende Zersetzung.

0,1713 g gaben 9,8 ccm N bei 20° und 722 mm.
0,1594 g gaben 0,3382 g $BaSO_4$.

Ber. für $Fe(C_2H_5OCS_2)_3$ + 3 Pyridin:		Gef.:
N	6,40	6,33 %
S	29,27	29,15 „ .

Xanthogensaures Kobalt.

15 g Kaliumxanthogenat wurden in 45 ccm Wasser gelöst und mit einer Lösung von 8,4 g krystallisiertem Kobaltchlorid ausgefällt; der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert und das lufttrockene Salz mehrmals aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisiert. Sehr schöne, glänzende, schwarzgrüne bis schwarze Krystalle. Schmp. 117°.

Analyse des lufttrockenen Salzes:

0,1209 g gaben 0,0448 g $CoSO_4$.
0,0980 g gaben 0,0370 g $CoSO_4$.

Ber. für $Co(C_2H_5OCS_2)_3$:		Gef.:	
Co	13,98	14,09	14,36 %.

Molekulargewichtsbestimmung nach der Gefriermethode.

I. Lösungsmittel: Äthylenbromid 47,50 g.

Gelöste Substanz	Depression	Mol.-Gew.
0,1768 g	0,119	375
0,2921 g	0,190	388

II. Lösungsmittel: Benzol 18,94 g.

0,1916 g	0,138	367
0,3987 g	0,278	379
Benzol 16,27 g.		
0,2173 g	0,187	357
0,4279 g	0,344	394

Theorie für $Co(C_2H_5OCS_2)_3$ = 422.

1 g Kobaltixanthogenat wurde in Pyridin gelöst und die filtrierte Lösung so lange mit Wasser versetzt, als die entstehende Trübung eben verschwindet; dann beginnt das Kobaltsalz sich schon nach einigen Minuten in schönen, kleinen, schwarzgrünen Nadeln abzuscheiden. Dasselbe wurde abgesaugt, auf einer Tonplatte getrocknet und kurze Zeit im leeren Exsiccator evakuiert.

0,1026 g gaben 0,0378 g $CoSO_4$.
0,1306 g gaben 0,0482 g $CoSO_4$.
Die Substanz ist stickstofffrei.

Ber. für $Co(C_2H_5OCS_2)_3$:		Gef.:	
Co	13,98	14,01	14,04 %

Xanthogensaures Chrom.

20 g Kaliumxanthogenat wurden in wenig Wasser gelöst und mit einer Lösung von 23 g Chromalaun ausgefällt. Der blauschwarze Körper wurde abgesaugt und auf einer Tonplatte getrocknet. Das Chromixanthogenat wurde in Pyridin gelöst und die Lösung tropfenweise mit Wasser bis zur bleibenden Trübung versetzt und ruhig krystallisieren gelassen. Das erhaltene prachtvolle, dunkelblaue Salz wurde abgesaugt, auf einer Tonplatte getrocknet und kurze Zeit im leeren Exsiccator evakuiert. Das lufttrockene Salz wurde analysiert und erwies sich stickstofffrei.

0,1048 g gaben 0,0194 g Cr_2O_3.
0,1117 g gaben 0,3727 g $BaSO_4$.

Ber. für $Cr(C_2H_5OCS_2)_3$:		Gef.:
Cr	12,53	12,67 %
S	46,26	45,84 „ .

Berichtigung zu S. 94 1. Zeile oben.
Der Formel des Chromates ist zuzufügen: $+ 4H_2O$.

Berlinerblau und Turnbullsblau. IV[1]);

von

Erich Müller.

1. Gegenseitige Umwandlung.

Wie in mehreren voraufgehenden Mitteilungen[2]) gezeigt wurde, sind die blauen Niederschläge, welche entstehen, wenn man Ferrocyankaliumlösungen mit überschüssiger Ferrichloridlösung einerseits und Ferricyankaliumlösungen mit überschüssiger Ferrochloridlösung andererseits vermischt — das unlösliche Berlinerblau und Turnbullsblau —, verschiedene Körper, indem in ersterem das Verhältnis Fe^{II} zu Fe^{III} angenähert gleich 0,75 ist, in letzterem angenähert 1,4. Ich nahm infolgedessen an, daß dem unlöslichen Berlinerblau die Formel Fei_4Feoc_3, dem unlöslichen Turnbullsblau die Formel $KFeoFei_3Feoc_3$ (bzw. $KFeo_2Fei_5Feoc_5$) zukomme. Schreibt man diese Formeln in folgender Weise: $Fei(FeiFeoc)_3$ und $KFeo(FeiFeoc)_3$, so stellt sich das Turnbullsblau als ein Berlinerblau dar, in dem ein Fei durch K und Feo ersetzt ist. Diese nahe Beziehung ließ eine gegenseitige Umwandlung möglich erscheinen und ich versuchte zunächst, Berlinerblau durch Ferrochlorid in Turnbullsblau und dann umgekehrt Turnbullsblau durch Ferrichlorid in Berlinerblau überzuführen.

a) Umwandlung von unlöslichem Berlinerblau in unlösliches Turnbullsblau.

Wenn man Lösungen von Ferrocyankalium und Ferrichlorid, letzteres in großem Überschuß, mischt, so befindet sich ein Teil von diesem nach Bildung des Niederschlages noch in Lösung. Setzt man nun dazu eine Lösung von

---

[1]) Nach Versuchen von G. Wegelin, O. Diefenthäler, G. Uhlich und eigenen. Wegen der benutzten Abkürzungen s. dies. Journ. 79, 81 (1909).

[2]) Dies. Journ. 79, 81; 80, 153, 170 (1909); 84, 353 (1911); Chem.-Ztg. 1914, Nr. 26, S. 281; Nr. 30, S. 328.

Ferrochlorid bekannten Gehaltes, so müßte, wenn eine Einwirkung nach

(1) $Fei(FeiFeoc)_3 + K^{\cdot} + Fe^{\cdot\cdot} = KFeo(FeiFeoc)_3 + Fe^{\cdot\cdot\cdot}$

erfolgte, nach dem Schütteln von dem Ferrochlorid mehr oder weniger verschwunden sein. In der Tat trifft dieses, wie aus den Resultaten der Übersicht I (S. 121) hervorgeht zu. Unter Δ ist das aus der Lösung in Summa verschwundene $FeCl_2$ (in ccm n/10 Permanganat) verzeichnet; es wächst mit der Menge des angewendeten Ferrochlorids und gleichzeitig steigt auch die Menge des in der Lösung verbleibenden Ferrichlorids an, was auf eine Verdrängung von Fei durch Feo hindeutet.

b) Umwandlung von unlöslichem Turnbullsblau in unlösliches Berlinerblau.

Wenn man Lösungen von Ferricyankalium und Ferrochlorid, letzteres im großen Überschuß, mischt, so befindet sich ein Teil von diesem nach Bildung des Niederschlages noch in Lösung. Setzt man nun dazu eine Lösung von Ferrichlorid bekannten Gehaltes, so müßte, wenn eine Einwirkung nach

(2) $KFeo(FeiFeoc)_3 + Fe^{\cdot\cdot\cdot} = Fei(FeiFeoc)_3 + K^{\cdot} + Fe^{\cdot\cdot}$

stattgefunden hätte, nach dem Schütteln von dem Ferrichlorid mehr oder weniger verschwunden sein. Übersicht II (S. 122) enthält die diesbezüglich erhaltenen Resultate. Unter Δ ist hier die in Summa verschwundene Menge Ferrichlorid (in ccm n/10 Permanganat) verzeichnet und man sieht, daß die Umwandlung eine sehr weitgehende ist.

Während die großen Werte von Δ in Übersicht II mit Sicherheit auf eine Einwirkung von Ferrichlorid auf Turnbullsblau schließen lassen, könnten die kleinen Werte von Δ in in Übersicht I Bedenken aufkommen lassen, ob sie nicht durch Versuchsfehler bedingt sind. Ein sichererer Aufschluß darüber, ob Ferrochlorid auf unlösliches Berlinerblau einwirkt, konnte gewonnen werden, wenn letzteres isoliert und dann mit Eisenchlorürlösung unter sorgfältigem Ausschluß der Luft behandelt wurde. Trat hierbei in dieser Lösung Ferrichlorid auf, so konnte dieses nur durch Verdrängung aus dem Berlinerblau entstanden sein.

Übersicht I.

12 Stunden geschüttelt (Diefenthäler).

Lösungen von K_4Feoc, $FeCl_3$ und $FeCl_2$ ca. $^1/_{10}$ molar und $^1/_{10}$ normal an HCl.

Vers.-Nr.	Gemischt wurden ccm		Dazu ccm	Das entspricht in ccm n/10 Permanganat			In Lösung nach der Reaktion in ccm n/10 Permanganat			Vom Gesamteisen des Niederschlags	der Lösung
	K_4Feoc	$FeCl_3$	$FeCl_2$	Feoc	Fei	Feo	Feo	Δ	Fei	% Fe^{III}	% Fe^{III}
1.	30	50	5	30,22	51,35	4,89	4,50	0,0	10,00	57,8	69,0
2.	„	„	10	„	„	8,98	8,72	0,26	10,11	57,5	53,6
3.	„	„	20	„	„	17,96	17,45	0,51	10,55	57,1	37,7
4.	„	„	30	„	„	26,94	26,22	0,72	10,94	56,6	29,5
5.	„	„	50	„	„	44,90	43,38	1,52	11,09	55,5	20,3
6.	„	„	70	„	„	62,86	61,12	1,74	11,48	55,9	15,8
7.	20	25	25	18,20	25,67	26,25	24,85	1,40	2,62	54,1	9,54
8.	„	„	40	„	„	42,00	40,15	1,85	2,82	53,3	6,58
9.	„	„	50	„	„	52,50	50,54	1,96	2,98	53,0	5,56
10.	„	„	70	„	„	73,50	71,35	2,15	3,07	52,6	4,13
11.	„	„	75	„	„	78,75	76,58	2,17	3,13	52,9	3,92
12.	„	„	100	„	„	105,00	102,07	2,53	3,31	51,5	3,13
13.	20	25	50	19,05	25,67	48,15	45,83	2,32	2,28	52,3	4,75
14.	„	„	75	„	„	72,22	69,77	2,45	2,51	51,9	3,48
15.	„	„	100	„	„	96,30	93,52	2,78	2,60	51,4	2,71
16.	„	„	125	„	„	120,37	117,58	2,79	2,82	51,1	2,35

Übersicht II.

12 Stunden geschüttelt (Diefenthäler).

Lösungen von K_3Feic, $FeCl_2$ und $FeCl_3$ ca. $^1/_{10}$ molar und $^1/_{10}$ normal an HCl.

Vers.-Nr.	Gemischt wurden ccm		Dazu ccm	Das entspricht in ccm n/10 Permanganat			In Lösung nach der Reaktion in ccm n/10 Permanganat			Vom Gesamteisen des Niederschlags	der Lösung
	K_3Feic	$FeCl_2$	$FeCl_3$	Feic	Feoc	Fei	Fei	Δ	Feo	% Fe^{III}	% Fe^{III}
17.	20	50	4	16,73	44,90	4,11	0,47	3,64	25,38	51,7	1,84
18.	„	„	7	„	„	7,19	2,22	4,97	26,52	54,2	7,75
19.	„	„	10	19,83	46,47	10,27	4,33	5,94	25,38	55,0	14,6
20.	„	„	20	„	„	20,54	14,33	6,21	25,86	55,9	35,7
21.	„	„	30	„	„	30,81	23,79	7,02	25,90	56,6	47,9
22.	„	„	50	„	„	51,35	44,28	7,07	26,16	57,0	62,9
23.	„	„	70	„	„	71,86	64,62	7,24	26,32	57,3	71,0
24.	40	60	10	39,66	55,77	10,27	0,51	9,76	12,10	53,1	4,1
25.	„	„	20	„	„	20,54	8,04	12,50	14,91	56,1	35,1
26.	„	„	30	„	„	30,81	17,68	13,13	15,27	56,6	53,8
27.	„	„	50	„	„	51,35	37,86	13,49	15,63	57,0	71,0
28.	„	„	70	„	„	71,81	57,45	14,36	15,83	57,5	78,1
29.	40	100	2	26,64	95,87	2,48	0,09	2,39	60,44	45,1	0,16
30.	„	„	4	„	„	4,53	0,31	4,22	62,13	47,9	0,49
31.	„	„	7	„	„	7,62	1,36	6,26	64,36	51,1	2,07
32.	„	„	10	„	„	10,69	3,21	7,48	65,70	53,1	4,65

Eine größere Menge Berlinerblau wurde in der Weise hergestellt, daß eine Lösung von Ferrocyankalium mit einer solchen von Ferrichlorid geschüttelt wurde, und zwar kamen zur Einwirkung 2 Mole $FeCl_3$ auf 1 Mol K_4Feoc. Das Blau wurde filtriert und so lange mit Wasser gewaschen, bis in dem Filtrat mit Rhodanammonium kein Eisen mehr nachzuweisen war. Eine kleine Portion des noch feuchten Blaus wurde mit 100 ccm einer sorgfältig von Ferrieisen befreiten neutralen Ferrochloridlösung in einer Stöpselflasche unter Kohlensäure 12 Stunden lang geschüttelt. Nach Absitzen des Blaus konnte kein Ferrieisen in der überstehenden Lösung nachgewiesen werden.

Da nach meinen früheren Feststellungen im Turnbullsblau stets Kalium oder Wasserstoff enthalten ist, so erschien dieses Resultat nur verständlich und es wurden nun analoge Versuche bei Gegenwart von Chlorkalium und Salzsäure angestellt. Die in der Übersicht III wiedergegebenen Resultate zeigen denn auch, daß in solchem Falle eine Einwirkung zu beobachten ist, die besonders bei Gegenwart von Säure der Größenordnung nach derjenigen der Übersicht I entspricht, die sich auch auf Versuche mit sauren Lösungen bezieht.

Übersicht III (Uhlich).

Vers.-Nr.	Molarität der Lösung an KCl	Molarität der Lösung an HCl	Gesamtlösung verwendet ccm	Nach dem Schütteln für Fei verbraucht ccm n/10 Thiosulfat	Die Lösung enthielt Mole Fei im Liter
33.	0,0	0,0	120	0,0	0,0
34.	0,0	0,41	120	4,26	0,0038
35.	0,0	1,20	120	5,40	0,0046
36.	0,8	0,00	120	0,50	0,0004
37.	0,8	0,41	120	3,50	0,0028

Wenn die Reaktion

(3) $$Fei(FeiFeoc)_3 + \overset{H\cdot}{K\cdot} + Fe^{\cdot\cdot} = \overset{H}{K}Feo(FeiFeoc)_3 + Fe^{\cdot\cdot\cdot}$$

eine vollständige wäre, hätten z. B. bei Versuch 2 auf 30,22 Feoc 10,07 Feo verschwinden müssen. Es verschwanden aber nur $0{,}26 = \Delta$. Und wenn die Reaktion

(4) $$\overset{H}{K}Feo(FeiFeoc)_3 + Fe^{\cdot\cdot\cdot} = Fei(FeiFeoc)_3 + \overset{H\cdot}{K\cdot} + Fe^{\cdot\cdot}$$

vollständig verliefe, hätten z. B. bei Vers. 18 auf 16,75 Feic 5,58 Fei verschwinden müssen. Δ betrug aber nur 4,97. Man sieht hieraus, daß es sich um eine umkehrbare Reaktion handeln muß:

$$(5)\qquad \overset{H}{K}Feo(FeiFeoc)_3 + Fe''' \rightleftharpoons Fei(FeiFeoc)_3 + \overset{H\cdot}{K\cdot} + Fe'',$$

deren Gleichgewicht sehr zugunsten der rechten Seite gelegen ist. Aus den Versuchsreihen I und II folgt, daß ein großer Überschuß von Ferrichlorid die Reaktion von links nach rechts schließlich zu einer vollständigen macht, nicht aber ein Überschuß von Ferrochlorid die Reaktion von rechts nach links. Diefenthäler[1]) hat die Zahlen der Übersichten I und II benutzt, um eine Gleichgewichtskonstante unter Annahme der Bildung fester Lösungen zu berechnen. Daß er hierbei zu keinen sehr konstanten Zahlen gekommen ist, erklärt sich wohl daraus, daß einmal Berlinerblau und Turnbullsblau nicht streng die Zusammensetzung $Fei(FeiFeoc)_3$ und $KFeo(FeiFeoc)_3$ besitzen und daß nicht nur das Kalium, sondern, wie wir oben sahen, auch das Wasserstoffion für die Umwandlung eine Rolle spielt, was er in seinen Gleichungen nicht berücksichtigt hat.

In den Übersichten I und II sind in den beiden letzten Vertikalreihen die Prozente Fe^{III} berechnet, welche einerseits im

Gleichgewicht zwischen Berlinerblau, Turnbullsblau, $FeCl_3$ und $FeCl_2$.

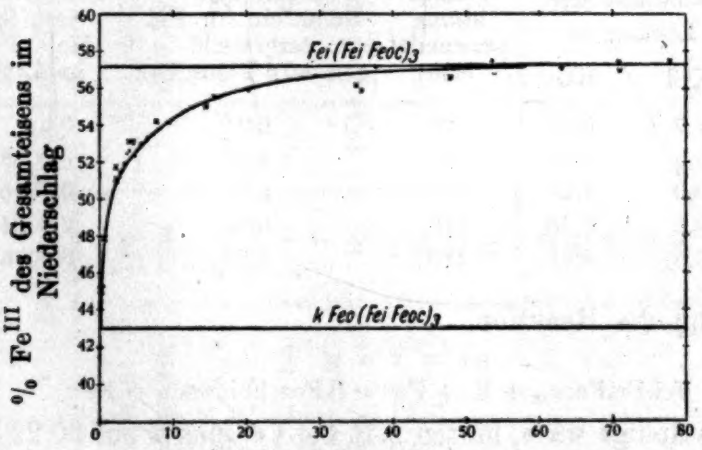


Fig. 1.

[1]) Otto Diefenthäler, Berlinerblau und Turnbullsblau, Dissertation Stuttgart 1912.

Gesamteisen des Niederschlags, andererseits im Gesamteisen der überstehenden Lösung enthalten sind. In Fig. 1 sind diese beiden als Funktionen voneinander dargestellt. Die Werte, welche sich nach Übersicht I bei der Einwirkung von $FeCl_2$ auf Berlinerblau ergeben, sind als Punkte, die, welche sich aus Übersicht II bei der Einwirkung von $FeCl_3$ auf Turnbullsblau ergeben, als Kreuzchen eingezeichnet. Das unlösliche Berlinerblau enthält 57,1% seines Gesamteisens als Fe^{III}, das Turnbullsblau 43%, wenn die Formeln zu $Fei(FeiFeoc)_3$ bzw. $KFeo(FeiFeoc)_3$ angenommen werden (in der Zeichnung durch die beiden Horizontalen dargestellt).

Man sieht, daß sich sämtliche Bestimmungen um eine gemeinsame Kurve scharen, welche zwischen den beiden Horizontalen verläuft, ein Zeichen, daß einem bestimmten Verhältnis von $Fe^{III}:Fe^{II}$ in Lösung auch ein bestimmtes Verhältnis der beiden Blau entspricht, gleichgültig, ob das Gleichgewicht von der Seite des einen oder anderen Blau erreicht wird. Die Kurve steigt von links steil an, was bedeutet, daß schon bei einem sehr kleinen Verhältnis von $Fe^{III}:Fe^{II}$ in Lösung der Bodenkörper im Gleichgewicht beträchtliche Mengen von Berlinerblau enthält.

Wenn die Umwandlung des Berlinerblau in Turnbullsblau durch $FeCl_2$ eine so geringfügige ist, so kommt das daher, daß das dabei entstehende Ferriion die Reaktion — da sie umkehrbar ist — aufhält. Es erschien nun möglich, diese Umwandlung weiterzutreiben bzw. zu vervollständigen, wenn man das entstehende Ferriion beseitigte, etwa durch ein Reduktionsmittel.

Es wurde deshalb die Einwirkung von schwefligsaurem Kalium auf Berlinerblau studiert. Nach

$$(6)\quad 2\,Fei(FeiFeoc)_3 + K_2SO_3 + H_2O = 2\,KFeo(FeiFeoc)_3 + H_2SO_4$$

brauchen 8 Mole Fei in Berlinerblau 1 Mol SO_2, um Turnbullsblau zu bilden. Es wurde eine Lösung von K_2SO_3 hergestellt, die in 100 ccm 0,00538 Mole SO_2 enthielt und mit 6,35 g lufttrockenem, gut gewaschenem Berlinerblau, welches laut Analyse 0,02952 Mole Fei enthielt, geschüttelt, und zwar 32 Stunden lang in einer Flasche unter Kohlensäure. Um die für die Bildung des Turnbullsblau nötigen Kalium- bzw.

Wasserstoffionen gegenwärtig zu halten, waren gleichzeitig 5 g Kaliumbisulfat gelöst worden. Nach Absitzen des Niederschlags enthielt die Lösung noch 0,00212 Mole SO_2; es waren also verschwunden 0,00326 Mole SO_2, welche nach

$$2Fe''' + SO_3'' + H_2O = 2Fe'' + SO_4'' + 2H'$$

0,00652 Mole Fei reduziert haben mußten, also nicht ganz $^1/_4$ des im Berlinerblau enthaltenen Eisens. Die Umwandlung des letzteren in Turnbullsblau ist also hier eine sehr weitgehende. Daß sie tatsächlich stattgefunden hatte, ging auch daraus hervor, daß der nach dem Schütteln mit SO_2 entstandene Bodenkörper nach dem Auswaschen unter Luftabschluß mit Zinkhydroxydaufschlämmung sich braun färbte, was das Ausgangsberlinerblau nicht tat. Diese Reaktion ist von Eibner und Gerstacker[1]) zur Unterscheidung vom Berlinerblau und Turnbullsblau angegeben worden.

Wurde eine Probe des Berlinerblaus mit einem großen Überschuß von K_2SO_3 in Lösung geschüttelt, so daß sämtliches in ihm enthaltene Fei hätte reduziert werden können, so war das Resultat dasselbe. Die Reduktion durch schweflige Säure geht also, wenigstens in der Kälte, nicht weiter als bis zum Turnbullsblau, Berlinerweiß entsteht nicht oder nicht merklich.

Interessant sind noch folgende beiden Versuche. Es wurden gemischt:

30 ccm Lösung, enthaltend 0,00302 Mole K_2Feic,
45 ccm Lösung, enthaltend 0,00445 Mole $Fe_2(SO_4)_3$,
100 ccm Lösung, enthaltend 0,0015 Mole SO_2.

$Feic : SO_2 = 2$, entsprechend der Gl. (6).

Nach dem Schütteln war die schweflige Säure verschwunden, der Niederschlag bestand aus Berlinerblau, denn er verfärbte sich nicht mit Zinkhydroxyd.

Es wurden gemischt:

30 ccm Lösung, enthaltend 0,00302 Mole K_2Feic,
45 ccm Lösung, enthaltend 0,00445 Mole $Fe_2(SO_4)_3$,
100 ccm Lösung, enthaltend 0,0040 Mole SO_2,

und geschüttelt. Der hierbei entstandene und unter Luftausschluß gewaschene Niederschlag war Turnbullsblau, denn er verfärbte sich mit Zinkhydroxyd.

---

[1]) Chem.-Ztg. 1913, S. 137, 178, 195.

Diese beiden letzten Versuche zeigen, daß aus einer gemischten Ferrisulfat-Ferricyanlösung durch schweflige Säure sowohl Berlinerblau wie Turnbullsblau entstehen kann, obgleich diese, wenn man sie auf die isolierten Lösungen des Ferricyanids und Ferrisulfats einwirken läßt, nur die letztere reduziert.

Durch die Möglichkeit der gegenseitigen Umwandlung von Berlinerblau und Turnbullsblau ist ein weiterer Beweis für ihre Verschiedenheit erbracht und im besonderen gezeigt, daß sie nicht im Verhältnis der Tautomerie, sondern in dem zweier Oxydationsstufen stehen.

2. Einige Reaktionen des unlöslichen Berlinerblaus.

a) Einwirkung von Salzsäurelösung.

Oben wurde gezeigt, daß Ferrochloridlösungen auf Berlinerblau nur bei Gegenwart von Chlorkalium oder Salzsäure einwirken. Es wäre aber möglich gewesen, daß das Berlinerblau auch ohne Ferrochlorid durch Kalium- oder Wasserstoffion allein eine Änderung erfahren hätte nach

$$\text{(7)} \qquad \begin{aligned} \text{Fei(FeiFeoc)}_3 + 3\,\text{K}^{\cdot} &= 3\,\text{KFeiFeoc} + \text{Fe}^{\cdots} \\ \text{Fei(FeiFeoc)}_3 + 3\,\text{H}^{\cdot} &= 3\,\text{HFeiFeoc} + \text{Fe}^{\cdots}\,. \end{aligned}$$

Dieser Einwand wird durch folgende Versuche beseitigt.

Es wurde eine größere Menge unlösliches Berlinerblau in der auf S. 123 geschilderten Weise hergestellt und sorgfältig bis zum Verschwinden der Eisenreaktion gewaschen. Von dem noch feuchten Teig wurden Portionen mit je 200 ccm Salzsäurelösungen verschiedener Konzentration 12 Stunden lang anf der Maschine geschüttelt und nach dem Absitzen die überstehende Lösung untersucht. Die in der Übersicht IV angegebene Acidität ist die in der Lösung nach dem Schütteln durch Titration festgestellte. Da immer dafür gesorgt wurde, daß Berlinerblau als Bodenkörper vorhanden war, so konnte man zu stärkeren Säuren als 10fach molar nicht gelangen. Denn konzentrierte Salzsäure zersetzt so beträchtliche Mengen Berlinerblau, daß, wenn man dasselbe immer wieder ergänzt, bis es als Bodenkörper verbleibt, eine entsprechende Verdünnung eintritt, da es Wasser enthält. Das Ferrieisen wurde nach entsprechender Verdünnung kolorimetrisch bestimmt, nur bei den letzten Versuchen jodometrisch, nachdem es zunächst

durch Erhitzen mit Natronlauge als Hydroxyd gefällt, mit Wasser gewaschen und in Salzsäure gelöst worden war.

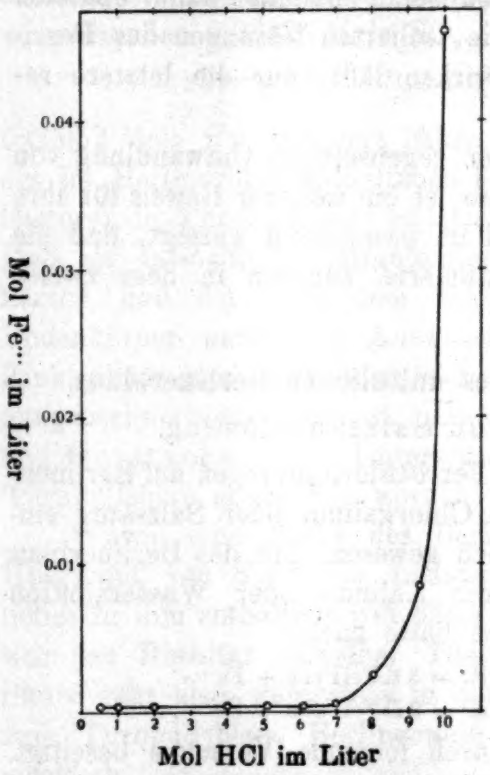


Fig. 2. HCl auf Berlinerblau.

Zur Bestimmung des Feoc-Gehaltes wurde die Lösung mit NaOH so lange versetzt, bis kein Blau mehr fiel, und in der restierenden Lösung Fei bestimmt, und so die Differenz Fei vor und nach der Fällung des Blaus gefunden. Indem angenommen wurde, daß dieses Blau nach $Fei(FeiFeoc)_3$ zusammengesetzt ist, ließ sich dann der Feoc-Gehalt berechnen. Die Resultate finden sich in Übersicht IV. In der Kurve Fig. 2 ist der Gehalt der Lösung an Fei als Funktion der Konzentration der Salzsäure dargestellt.

Übersicht IV (Uhlich).

Vers.-Nr.	Acidität der Lösung Mole HCl im Liter	Gehalt der Lösung an Fe···-Mole im Liter	Gehalt der Lösung an Feoc-Mole im Liter
38.	0	0,0001	
39.	0,5	0,00035	
40.	1	0,0004	nicht
41.	2	0,00035	
42.	3	0,0003	nach-
43.	4	0,0003	
44.	5,1	0,00035	weisbar
45.	6,1	0,00035	
46.	7,0	0,0005	
47.	8,0	0,0025	Spur
48.	9,3	0,0085	0,0036
49.	10,0	0,046	0,0075

Aus den Ergebnissen folgt, daß die Einwirkung der Salzsäure auf das Berlinerblau nicht nach

(7) $$Fei(FeiFeoc)_3 + 3HCl = 3HFeiFeoc + FeCl_3$$

erfolgt; denn in den Lösungen, in denen sich merkliche Mengen von Ferrichlorid finden, ist auch Ferrocyankalium enthalten. Salzsäure hinreichender Konzentration bedingt mithin ein Nebeneinanderbestehen von Fei und Feoc, was auch daraus hervorgeht, daß beim Verdünnen Berlinerblau wieder ausfällt, also das Nebeneinanderbestehen dadurch unmöglich gemacht wird. Dies erklärt sich so, daß in stark salzsauren Lösungen von Eisenchlorid das Eisen wesentlich als Ferrichlorwasserstoffsäure mit den Ionen $3H^{\cdot}$ und $FeCl_6'''$ vorhanden ist. Dafür spricht auch die Tatsache, daß solche Lösungen mit Rhodanammonium keine Rotfärbung geben. Die Einwirkung der Salzsäure erfolgt demnach nach folgender Gleichung:

(8) $$Fei(FeiFeoc)_3 + 24HCl = 4H_3FeiCl_6 + 3H_4Feoc.$$

Wenn trotzdem in einer durch Behandeln von Berlinerblau mit konzentrierter Salzsäure erhaltenen Lösung das Verhältnis Fei : Feoc weit größer ist als in dem Ausgangsberlinerblau, so rührt das daher, daß in dem verbleibenden Niederschlag sich feste Ferrocyanwasserstoffsäure vorfindet. Davon kann man sich überzeugen, wenn man mit konzentrierter Salzsäure so viel Berlinerblau schüttelt, daß seine Farbe eben noch verschwindet. Denn dann verbleibt ein weißer Niederschlag, der sich leicht als Ferrocyanwasserstoffsäure identifizieren läßt.

b) Einwirkung von Chlorkaliumlösungen.

Berlinerblauteig, bis zur Eisenfreiheit gewaschen, wurde mit je 100 ccm einer 1,2-, 3- und 4,5molaren KCl-Lösung geschüttelt. In keinem Falle war die in Lösung gegangene Menge Fei größer als 0,0003 Mol im Liter. Eine Einwirkung nach

(9) $$Fei(FeiFeoc)_3 + 3KCl = 3KFeiFeoc + FeCl_3$$

hat also nicht stattgefunden.

c) Einwirkung von Lösungen der Schwefelsäure.

Je 100 ccm Schwefelsäure steigender Konzentration wurden mit Berlinerblau geschüttelt. Erst bei einer Konzentration von

10 Mol H_2SO_4 im Liter gingen nachweisbare Mengen Fei in Lösung. Beim Behandeln mit 14molarer H_2SO_4 wurde der Fei-Gehalt zu 0,0039 Mol im Liter bestimmt, während sich in ganz konzentrierter Säure, welche man auf abgepreßtes Berlinerblau einwirken ließ, wieder nur Spuren von Fei fanden. Dabei hatte sich hier ohne jede Gasentwicklung das Blau vollständig weiß gefärbt. Durch möglichstes Absaugen dieses weißen Körpers im Neubauertiegel und Behandeln mit Äther ließ sich erweisen, daß es sich um ein Gemisch von Ferrocyanwasserstoffsäure und Ferrisulfat handelte, so daß sich analog wie bei der Salzsäure die Einwirkung der Schwefelsäure auf das Blau durch folgende Gleichung zum Ausdruck bringen läßt:

(10) $$Fei(FeiFeoc)_3 + 6H_2SO_4 = 2Fei_2(SO_4)_3 + 3H_4Feoc.$$

d) Einwirkung von Fluorkaliumlösungen.

Bekanntlich[1]) bildet Fluorkalium mit Eisenchlorid ein schwer lösliches Salz, den Eisenkryolith K_3FeF_6. Es war daher möglich, daß Berlinerblau nach

(11) $$Fei(FeiFeoc)_3 + 24KF = 4K_3FeF_6 + 3K_4Feoc$$

zerlegt würde. In der Tat wurde es auch beim Schütteln mit zweifach molarer KF-Lösung rotstichig, beim Schütteln mit 5molarer verschwand die blaue Färbung und es blieb ein weißer Niederschlag. In der ersten Lösung ließ sich neben Feoc etwas Fei nachweisen, in der zweiten nur Feoc.

Es zeigt sich also, daß man das Berlinerblau durch KF zerlegen kann in das extraradikale Ferrieisen, welches im Niederschlag bleibt, und das intraradikale Ferroeisen, welches in Lösung geht, während man mit konzentrierter Salzsäure, wenn auch nicht vollständig, so doch sehr weitgehend die Zerlegung so vornehmen kann, daß umgekehrt das extraradikale Ferrieisen in Lösung geht, während das intraradikale Ferroeisen im Niederschlag verbleibt. Durch konzentrierte Schwefelsäure dagegen erfolgt die Zerlegung derart, daß sowohl das intra- wie das extraradikale Eisen sich im Niederschlage vorfindet.

---

[1]) O. Christensen, dies. Journ. [2] **34**, 41; **35**, 161; Wagner, Ber. **19**, 896 (1886); Peters, Zeitschr. physik. Chem. **26**, 206 (1898); A. Greef, Ber. **46**, 2511 (1913).

3. Berlinerblau aus Natriumferrocyanid und Ferrichlorid.

Von Woringer[1]) wird mitgeteilt, daß er bei Einwirkung von $FeCl_3$ auf Na_4Feoc andere Resultate erhält als bei Einwirkung auf K_4Feoc. Seine diesbezüglichen Resultate habe ich in folgender Übersicht V zusammengestellt. Während bei

Übersicht V (Woringer).

Gemischt wurden ccm m/10 Na_4Feoc | $FeCl_3$ Danach auf 200 ccm verdünnt	ccm 1/1 n H_2SO_4	Vor d. Reaktion in Lösung $Na_4Feoc : FeCl_3$	Nach d. Reaktion in Lösung Feoc	Nach d. Reaktion in Lösung Fei	Im Niederschlag $Fe^{II} : Fe^{III}$ = Fec : Fe
30 | 80	0,0	0,375	0,0	34,9	0,665
30 | 60	0,0	0,500	0,0	16,4	0,688
30 | 80	10,0	0,375	0,0	31,6	0,620
30 | 60	10,0	0,500	0,0	14,26	0,655

den Kaliumsalzen unter denselben Mischungsverhältnissen $Fe^{II} : Fe^{III}$ eher höher als 0,75 ist, liegt hier bei den Natriumsalzen dieses Verhältnis wesentlich darunter. Woringer nimmt infolgedessen an, daß es sich um eine Verbindung basischer Natur handle, etwa der Zusammensetzung

$$Fe_5(OH)_3[FeCy_6]_3 = Fe_7Cy_{18} + Fe(OH)_3,$$

welche ein Verhältnis 0,6 verlangen würde. Er sagt dann an einer Stelle: „Während Kalium ein großes Bestreben hat, mit Eisen Ferrocyan- bzw. Ferricyandoppelsalze zu bilden ...., fehlt diese Eigenschaft dem Natrium ganz." Man hätte hiernach denken können, daß das Natriumferrocyanid mit Ferrichlorid ähnliche Alkaliverbindungen, wie sie im löslichen Berlinerblau enthalten sind, nicht zu bilden vermöchte. Da mich diese Frage interessierte, habe ich selbst Versuche mit den Natriumsalzen angestellt bzw. anstellen lassen, deren Ergebnisse in den Übersichten VI und VII enthalten sind. Sie wurden in derselben Weise durch indirekte Analyse erhalten, wie ich das früher beschrieben habe, also einer Methode, welche auch Woringer akzeptierte. Gegen-

[1]) Dies. Journ. [2] 89, 51 (1914).

Übersicht VI.

8 Stunden lang geschüttelt (E. Müller).

Vers.-Nr.	Gemischt wurden ccm m/10		Molar an freier HCl	Vor der Reaktion in Lösung	Nach der Reaktion in Lösung		Im Niederschlag
	Na_4Feoc	$FeCl_3$		NaFeoc:$FeCl_3$	Feoc	Fei	$Fe^{II}:Fe^{III}$ = Fec:Fe
50	51,12	103,92	0,0	0,49	0,0	32,84	0,719
51	51,12	103,92	0,0	0,49	0,0	32,95	0,720
52	51,12	101,36	0,06	0,50	0,0	31,66	0,734

Die gemischten Lösungen waren nicht genau m/10. An Stelle der benutzten ccm ist ihr Wirkungswert gegen n/10 Permanganat gesetzt.

Übersicht VII.

8 Stunden lang geschüttelt (G. Wegelin).

Vers.-Nr.	Gemischt wurden ccm m/10		ccm 2 m HCl	ccm H_2O	Vor der Reaktion in Lösung	Nach der Reaktion in Lösung			Im Niederschlag	
	Na_4Feoc	$FeCl_3$			$Na_4Feoc:FeCl_3$	Feoc	Feic	Fei	$Fe^{II}:Fe^{III}$	Fec:Fe
53	58,27	52,73	0,0	0,0	1,105	6,90	6,58	0,0	1,113	0,850
54	52,47	58,04	0,0	0,0	0,904	0,40	1,91	0,0	0,928	0,864
55	50,13	60,16	0,0	0,0	0,833	0,16	0,20	0,0	0,833	0,827
56	73,39	91,76	0,0	0,0	0,800	0,00	0,48	0,3	0,806	0,795
57	46,65	63,34	0,0	0,0	0,737	0,08	0,0	0,0	0,735	0,735
58	40,79	68,61	0,0	0,0	0,595	0,0	0,0	11,48	0,713	0,713
59	40,78	79,16	0,0	0,0	0,514	0,0	0,0	21,80	0,711	0,711
60	40,78	79,12	0,0	20,0	0,515	0,0	0,0	21,94	0,713	0,713
61	40,78	79,12	20,0	0,0	0,515	0,0	0,0	23,09	0,728	0,728

Die gemischten Lösurgen waren nicht genau m/10. An Stelle der wirklich benutzten ccm ist ihr Wirkungswert gegen n/10 Permanganat gesetzt.

über den Versuchen, welche mit den Kaliumsalzen angestellt wurden, ergaben sich hier insofern Schwierigkeiten, als sich die Niederschläge nicht entfernt so leicht absetzten wie dort. Besonders wenn äquimolekulare Lösungen von Ferrocyanid und Eisenchlorid oder davon wenigstens nicht sehr verschiedene gemischt wurden, trennte sich das Blau von der Lösung auch nach Wochen nicht, so daß zur Untersuchung die überstehende Lösung nicht benutzt werden konnte. Ein Verfahren, wie es Woringer benutzte, um die kolloide Natur der Niederschläge zu beseitigen, welches darin bestand, daß er Alkohol zusetzte, erschien nicht unbedenklich, da man nicht wissen konnte, welche Veränderungen hierdurch die primären Niederschläge erfuhren, und deshalb blieb nichts anderes übrig, als zu filtrieren. Gewöhnliches Filtrierpapier ist ungeeignet, weil es das Blau durchgehen läßt. Beim Saugen durch Tonzellen läuft man Gefahr, daß die Lösung verdunstet, und so ging ich schließlich dazu über, die Lösungen durch Ultrafilter zu filtrieren, was nach Konstruktion besonderer Apparate, die anderenorts noch beschrieben werden sollen, in kurzer Zeit und vollständig befriedigend gelang. Bei denjenigen Mischungen, bei denen ein großer Überschuß von Ferrichlorid gegenüber Ferrocyanid zur Anwendung gelangte und nach Bildung des Blaus in der überstehenden Lösung sich Ferrichlorid vorfand, wäre es möglich gewesen, daß bei dieser Art der Ultrafiltration nicht alles Eisen filtrierte, sondern etwa ein Teil, der hydrolytisch zersetzt war, zurückgehalten würde. Ich konnte mich indessen durch besondere Versuche überzeugen, daß diese Befürchtung nicht gerechtfertigt war; denn bei diesen Mischungen erfolgt das Absitzen des Blaus doch insoweit, daß man eine hinreichende Menge der überstehenden Lösung ohne zu filtrieren abhebern und untersuchen kann. Dieser Anteil erwies sich in seinem Eisengehalt nicht verschieden von einem anderen durch Ultrafiltration erhaltenen.

Was nun meine Resultate anbetrifft, so sind die Verhälthältnisse $Fe^{II} : Fe^{III}$ bei Anwendung überschüssigen Eisenchlorids viel näher an 0,75 gelegen, als die von Woringer. Die Untersuchungen wurden unabhäng von zwei verschiedenen Seiten ausgeführt. Des weiteren zeigte sich, daß bei einem Überschuß von Ferrocyannatrium — im Hinblick auf die

dann erhaltenen Werte von $Fe^{II} : Fe^{III}$ bzw. Fec : Fe — Natrium in den Niederschlag eintritt. Die Verhältnisse liegen also wenigstens qualitativ genau so wie bei den Kaliumsalzen und sind auch hier in derselben Weise zu deuten.

Was nun die Frage anbelangt, wodurch die unter 0,75 liegenden Verhältnisse $Fe^{II} : Fe^{III}$ beim Überschuß von Eisenchlorid bedingt sind, wie es also möglich ist, daß drei Ferrocyankomplexe mehr als vier dreiwertige Eisenatome binden, so erscheint es im Hinblick auf die früher mitgeteilten Resultate, welche mit der freien Ferrocyanwasserstoffsäure erhalten wurden[1]), und wo ganz ähnliche Verhältnisse beobachtet wurden, ferner im Hinblick darauf, daß, wie Woringer selbst und auch ich finde, ein Zusatz von Säure diese zu niedrigen Verhältnisse nicht erhöht, unwahrscheinlich, daß es sich um basische Verbindungen handelt. Nichtsdestoweniger bin ich der Frage doch näher getreten, indem ich untersuchte, ob bei der Bildung des Blaus freie Säure entstand, was hätte der Fall sein müssen, wenn der Niederschlag basisch war.

Es wurden gemischt 79,16 ccm $FeCl_3$ und 40,76 ccm Na_4Feoc-Lösung ($^1/_{10}$ molar). Die gesamte verwendete Eisenlösung gebrauchte (untersucht durch Kochen eines aliquoten Teiles mit überschüssiger n/10 NaOH und Rücktitration des Filtrates mit n/10 HCl) 246,9 ccm NaOH. Davon sind für $Fe(OH)_3$-Bildung abzuziehen 3 mal 79,16 = 237,5, es bleiben also 9,4 ccm n/10 NaOH für freie Säure.

Nach Bildung des Blaus brauchten 25 ccm der überstehenden Lösung 16,78 ccm n/10 NaOH, 110,31 ccm also 74,03. In eben dieser Lösung waren 21,8 $FeCl_3$ enthalten, 3 mal 21,8 = 65,4 n/10 NaOH sind für die Bildung von $Fe(OH)_3$ abzuziehen, danach sind nach Bildung des Blaus 8,63 ccm NaOH für freie Säure nothwendig. Vor Bildung des Blaus sind mithin 9,4 ccm, nach Bildung dagegen 8,63 ccm Natronlauge zur Neutralisation freier Säuren notwendig gewesen. Dieser geringe Unterschied scheint darauf hinzudeuten, daß sich die Acidität der Lösung durch die Bildung des Blaus nicht geändert hat.

Eine andere Möglichkeit war noch die, daß ein Teil des Eisens im Niederschlag nicht an Feoc, sondern an Chlor gebunden ist. Es brauchte sich dabei nicht um eine Adsorptionserscheinung zu handeln, sondern es wäre denkbar, daß nicht $Fe^{\cdots}$-, sondern $FeCl^{\cdots}$- oder $FeCl_2^{\cdot}$-Ionen mit Feoc in Reaktion

[1]) Dies. Journ. [2] 84, 359 (1911).

getreten wären. Ich untersuchte deshalb den Chlorgehalt der Lösung vor und nach Bildung des Niederschlages.

Die gesamte verwendete Eisenlösung enthielt 236,6 Cl (ausgedrückt in ccm n/10 $AgNO_3$). Nach Bildung des Niederschlages wurden in 25 ccm der überstehenden Lösung gefunden 51,62, in 110,31 ccm also 227,8. Daher im Niederschlag 236,6—227,8 = 8,8 Cl, also rund 9 Cl. Da diese 3 Fei zu binden vermögen, so entsprechen sie 3 ccm m/10 $FeCl_3$. Zieht man diese von dem ursprünglich in Lösung befindlichen 79,16 $FeCl_3$ ab, so bleiben 76,16. Nach Fällung des Blaus in Lösung gefunden 21,8, also im Niederschlag 54,36, Feoc im Niederschlag 40,76, hieraus ergibt sich Fec : Fe = 0,75.

Wiewohl dieses Resultat darauf hinweist, daß bei der Einwirkung von Natriumferrocyanid auf überschüssiges Ferrichlorid sich Chlor in dem Blau vorfindet, möchte ich es doch noch nicht als gesichert ansehen, weil die Bestimmung kleiner Mengen freier Säure in Ferrichloridlösungen nach der angewandten Methode beanstandet werden könnte, andererseits die Differenz des Chlorgehaltes der Lösung vor und nach Bildung des Niederschlages nicht so bedeutend ist, daß man sich von Versuchsfehlern ganz frei fühlte.

Dresden, Juni 1914.

Amidooxyäthylbenzole;

von

A. Kötz und **H. Schneider.**

I. Phenyl-1-amino-1-äthanol-2.

Die Erkenntnis des Hordenins als p-Oxyphenyldimethyläthylamin und des Adrenalins als eines Stoffes der Zusammensetzung $(HO)_2(3,4)C_6H_3(1)CHOH.CH_2NHCH_3$ haben erneut das Studium von Aminoalkoholen angeregt, die als Abkömmlinge des Äthylbenzols anzusprechen sind.

Zu Beginn unserer Untersuchungen war das Phenyl-1-amino-1-äthanol-2, $C_6H_5.CH(NH_2).CH_2(OH)$ [1]), das Isomere des Phenyl-1-amino-2-äthanols-1 [2]), $C_6H_5.CH(OH).CH_2(NH_2)$, nicht bekannt. Wir versuchten es zunächst aus dem Phenyl-1-oximino-1-äthanol-2 [3]) durch Reduktion mittels Natrium und Alkohol zu erhalten. Es entstand ein Gemisch von ihm und dem Phenyl-1-amino-1-äthan, $C_6H_5.CH(NH_2).CH_3$. Die Reduktion mit Natriumamalgam in wäßriger Alaunlösung nach Piloty [4]) und mit Natriumamalgam unter Einleitung von Kohlendioxyd in die wäßrige Lösung ergab den Aminoalkohol in besserer Ausbeute. Er wurde näher durch sein Chlorhydrat, den Harnstoff, das N-Benzoylprodukt, das N-Benzoyl-O-acetylprodukt und N-Dichloracetylprodukt charakterisiert.

Reduktion des Phenyl-1-oximino-1-äthanols-2.

Eine alkoholische Lösung wurde mit etwa dem Dreifachen der berechneten Menge Natrium versetzt und dann 3—5 Stunden lang mit Wasserdampf der Alkohol und die Reduktionsprodukte in vorgelegter Salzsäure aufgefangen. Die

---

[1]) Gabriel, Ber. 47, 1866 (1914).
[2]) Thiele, Diss. Göttingen 1914.
[3]) Ber. 16, 1623 (1883).
[4]) Ber. 30, 2061 (1897).

mit Tierkohle gereinigten, langsam im Vakuumexsiccator erstarrenden Chlorhydrate waren nach den Analysenwerten ein Gemisch von Phenyl-1-amino-1-äthanol-2-chlorhydrat und Phenyl-1-amin-1-äthanchlorhydrat.

0,1003 g gaben 0,2162 g CO_2 und 0,0594 g H_2O.
0,0646 g gaben 5,1 ccm N bei 20° und 752 mm.

Berechnet für	$C_8H_{12}NCl$:	$C_8H_{12}ONCl$:	Gefunden:
C	61,14	55,33	58,8 %
H	7,7	6,97	6,64 „
N	8,9	8,1	8,4 „ .

Aus den salzsauren Salzen wurden mit Kalilauge die Amine freigemacht, mit Äther ausgezogen und nach dem Trocknen mit Natriumsulfat durch Erwärmen im von Kohlendioxyd befreiten Luftstrom isoliert. Der analytische Befund entsprach einem Gemenge der beiden Basen.

0,2370 g gaben 0,6298 g CO_2 und 0,1771 g H_2O.

Berechnet für	$C_8H_{11}N$:	$C_8H_{11}ON$:	Gefunden:
C	79,34	70,07	72,4 %
H	9,09	8,03	8,37 „ .

Trennung der beiden Basen.

1. Das salzsaure Salzgemisch wurde in absolutem Alkohol gelöst und mit trockenem Äther gefällt. Das Chlorhydrat des Amins schied sich in Krystallwolken aus, das des Aminoalkohols sank ölig zu Boden. Durch rasches Dekantieren wurde beide Produkte fast rein gewonnen.

2. Die Reduktionsprodukte des Phenyl-1-oximino-1-äthanols-2 wurden anstatt 3—5 nur $^3/_4$—1 Stunde lang mit Wasserdampf behandelt. Es geht hierbei nur das Amin über.

Derivate des Phenyl-1-amino-1-äthans.

Das salzsaure Salz wurde durch Ausfällen aus der absolut alkoholischen Lösung mit trockenem Äther in schneeweißen Krystallen vom Schmp. 158° gewonnen.

0,2146 g brauchten 0,1444 g Ag, berechnet 0,1462 g.
0,0966 g gaben 7,4 ccm N bei 18° und 750 mm.

Berechnet für $C_8H_{11}NCl$:		Gefunden:
N	8,9	8,78 % .

Zur Herstellung der N-Acetylverbindungen wurde das Salz mit der gleichen Menge wasserfreien Natriumacetats und einem geringen Überschuß von Essigsäureanhydrid etwa 2 Stunden lang gekocht. Darauf wurde fraktioniert. Die Acetylverbindung ging unzersetzt bei 287° über.

0,1088 g gaben 8,3 ccm N bei 26° und 750 mm.

Berechnet für $C_{10}H_{13}ON$:		Gefunden:
N	8,59	8,35 % .

Der aus 2 g Chlorhydrat und 1 g Kaliumisocyanat gewonnene Harnstoff zeigte nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol den Schmp. 137°.

0,1086 g gaben 0,2682 g CO_2 und 0,0726 g H_2O.

Berechnet für $C_9H_{12}ON$:		Gefunden:
C	65,8	65,7 %
H	7,3	7,4 „ .

Die aus reinem Chlorhydrat durch Kali freigemachte Base siedet bei 184°—185°. Ihre Monomethylverbindung wurde aus ihr und Jodmethyl und Kalilauge erhalten.

0,0908 g gaben 8,7 ccm N bei 24° und 746 mm.

Berechnet für $C_9H_{13}N$:		Gefunden:
N	14,4	14,4 % .

Phenyl-1-amino-1-äthanol-2.

Die Reduktion der Phenyl-1-oximino-1-äthanols-2 mit Natriumamalgam bei Anwesenheit von Alaunlösung (nach Piloty) und die Methode des Einleitens von Kohlendioxyd lieferte ein Basengemisch, bei dem das Phenyl-1-amino-1-äthanol überwog, als durch die Wasserdampfdestillation die Trennung bewerkstelligt wurde. Sein Chlorhydrat ist eine weiße Salzmasse von scharfem Geschmack vom Schmp. 146° bis 147°.

0,2528 g gaben 18 ccm N bei 19° und 755 mm.
0,3702 g gaben 26 ccm N bei 16° und 750 mm.

Berechnet für $C_8H_{12}ONCl$:		Gefunden:
N	8,1	8,2; 8,17 % .

Der durch 10prozent. Kalilauge aus dem Chlorhydrat abgeschiedene freie Aminoalkohol siedet in kohlensäurefreier Luft

bei 261° als hellgelbes Öl, das zu zwischen 50° und 60° schmelzenden Krystallen erstarrt.

0,2210 g (destilliert) gaben 18,6 ccm N bei 21° und 746 mm.
0,1128 g (nicht destilliert) gaben 10,3 ccm N bei 22° und 749 mm.
0,1080 g (nicht destilliert) gaben 9,3 ccm N bei 18° und 748 mm.
0,1197 g (nicht destilliert) gaben 0,3108 g CO_2 und 0,0942 g H_2O.

Berechnet für $C_8H_{11}ON$:		Gefunden:
C	70,07	70,7 %
H	8,03	8,72 „
N	10,2	9,4; 10,5; 9,8 %.

Der Harnstoff der Base schmilzt bei 167,5°.

0,1145 g gaben 15,5 ccm N bei 17° und 750 mm.
0,1437 g gaben 0,3166 g CO_2 und 0,0852 g H_2O.

Berechnet für $C_9H_{12}ON_2$:		Gefunden:
C	60,0	60,5 %
H	6,67	6,6 „
N	15,5	15,5 „ .

Das N-Benzoylprodukt des Phenyl-1-amino-1-äthanols-2 wurde erhalten, als 3,5 g Chlorhydrat in 50 ccm 10prozent. Kalilauge gelöst und dazu unter Schütteln nach und nach 3 g Benzoylchlorid gegeben wurden. Die sich bildenden steinähnlichen Brocken wurden abfiltriert, mit Kalilauge und Wasser gewaschen und zweimal aus Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 150°.

0,3012 g gaben 14,0 ccm N bei 15° und 746 mm.

Berechnet für $C_{15}H_{15}O_2N$:		Gefunden:
N	5,34	5,7 %.

Phenyl-1-benzoylamino-1-äthanolacetat-2.

1,3 g Phenyl-1-benzoylamino-1-äthanol-2 wurden mit 1,3 g geschmolzenem Natriumacetat und 5 g Essigsäureanhydrid eine halbe Stunde lang am Rückflußkühler gekocht. Die braungefärbte Reaktionsmasse wird beim Eingießen in Wasser fest. Schmp. 118° (aus Alkohol umkrystallisiert).

0,1360 g gaben 6,4 ccm N bei 18° und 731 mm.

Berechnet für $C_{17}H_{17}O_3N$:		Gefunden:
N	4,93	5,27 %.

Phenyl-1-dichloracetylamino-1-äthanol-2.

1,7 g Phenyl-1-amino-1-äthanol-2-chlorhydrat wurden in 10 ccm absoluten Alkohols gelöst und hieraus die Base durch eine Lösung von 0,23 g Natrium in 5—6 ccm Alkohol freigemacht. Mit 1,6 g Dichloressigester läßt man die alkoholische Lösung der Base stehen und dunstet danach den Alkohol ab. Aus 15—20 ccm heißem 30prozent. Alkohol krystallisiert der Stoff in weißen Schuppen aus.

0,1418 g gaben 0,1238 g Ag; berechnet 0,1235 g.
0,2106 g gaben 15 ccm N bei 16° und 748 mm.

Berechnet für $C_{10}H_{11}O_2NCl_2$:		Gefunden:
N	8,14	8,55 % .

Göttingen, 21. Juni 1914.

Über die in den niederschlesischen Steinkohlen eingeschlossenen Gase;

von

Julius Meyer.

Die Gewinnung der Steinkohle in Schlesien verläuft im allgemeinen ohne die Schwierigkeiten, die diesem Bergbau an anderen Orten durch Auftreten von schlagenden Wettern erwachsen. Indessen macht sich in Niederschlesien seit einiger Zeit ein anderer Übelstand bemerkbar, den man erfreulicherweise in Deutschland sonst noch nicht angetroffen hat und der auch in den ausländischen Steinkohlenbergwerken zu den Seltenheiten gehört. In einigen niederschlesischen Gruben beobachtet man nämlich seit einigen Jahren eine Kohlendioxydentwicklung, die bald schwächer, bald stärker ist, die in einigen Gruben explosionsartigen Charakter annimmt, in anderen wiederum mit geringerer Heftigkeit, dafür aber desto stetiger vor sich geht. Während nun der stetigen Kohlendioxydentwicklung in den Steinkohlenbergwerken durch eine genügend starke Wetterführung recht wirksam entgegengetreten werden kann, steht man dem unvermuteten Auftreten der Gase, den Kohlendioxydausbrüchen und -explosionen, bisher ziemlich hilflos gegenüber. Diese explosionsartigen Gasausbrüche haben infolge ihrer Heftigkeit und außerordentlichen Gewalt bereits den Tod einer Reihe von Arbeitern in den Gruben zur Folge gehabt, so daß man zur Verhütung von weiteren Unglücksfällen auf Anordnung der Bergbehörden jetzt unter besonderen Vorsichtsmaßregeln arbeiten muß und die Arbeitszeit nicht mehr in der wünschenswerten Weise ausnutzen kann. Hierdurch erwachsen dem davon betroffenen Bergbau aber Betriebsschwierigkeiten, die sich mehr und mehr bemerkbar machen und die Ökonomie des Betriebes stark beeinträchtigen.

Die Störungen, welche sich in dem Steinkohlenabbau der niederschlesischen Gruben bemerkbar machten, hatten das Kgl. Oberbergamt in Breslau veranlaßt, sich mit diesen Er-

scheinungen näher zu beschäftigen. Außer vielfältigen, rein geologischen und bergmännischen Fragen, die in eingehender Weise von Bergrat Werne-Waldenburg und Bergassessor Dr.-ing. Thiel-Zabrze[1]) behandelt worden sind, interessierte auch das Problem, welcher Art eigentlich die ausströmenden Gase sind. Es war ferner die Frage zu beantworten, ob diese Gase in irgendeiner Beziehung zu anderen Gasen der Steinkohlen stehen, ob ihr Auftreten an irgendwelche geologischen Bedingungen geknüpft ist, ob schließlich die explosionsartig auftretenden Gase identisch sind mit den von den Steinkohlenmassen dauernd ausgehauchten Gasen, ob sie also in Beziehung stehen zu den Umwandlungsprozessen, die sich einst bei der Bildung der Steinkohlen abgespielt haben und wohl auch noch heute abspielen. Die Bearbeitung dieser Probleme vom chemischen Standpunkte erfolgte auf besondere Veranlassung des Herrn Bergassessor Dr.-ing. Thiel in Zabrze, durch dessen Vermittlung es mir dann möglich war, eine große Reihe von Gas-, Steinkohlen- und Braunkohlenproben aus den verschiedensten Gruben Ober- und Niederschlesiens sowohl wie auch Sachsens zu untersuchen.

Die Bergbaubezirke, in denen man beim Abbau der Steinkohle das unvermutete, gewaltsame und häufig explosionsartige Auftreten von gasförmigem Kohlendioxyd beobachtet hat, sind bisher der Gard-Bezirk bei Alais in Südfrankreich, das Kohlenbecken von Brassac (Haute Loire) und das Waldenburg-Neuroder Steinkohlengebiet. Eine jüngst geäußerte Vermutung, daß auch im Mährisch-Ostrauer Gebiet verdichtete Kohlensäure anzutreffen sei, hat sich inzwischen als hinfällig erwiesen. Die ersten Kohlendioxydausbrüche, die man im Brassac-Bezirk machte, liegen schon lange zurück. Ihren Höhepunkt erreichten sie in den Jahren 1883—1889. Seitdem haben sie aber an Bedeutung verloren, da der Steinkohlenbau in diesen Gegenden allmählich zum Erliegen kommt. Von sehr großer Heftigkeit und von häufig recht gewaltigem Umfange sind aber die Ausbrüche im Gard-Bezirk. Der bedeutendste Ausbruch scheint hier im Jahre 1907 erfolgt zu sein. Bei dieser Kohlendioxyd-

[1]) Zeitschr. f. d. Berg-, Hütten- u. Salinenwesen im preuß. Staate 62 (1914).

explosion wurden nicht weniger als 4000 t Kohle gelöst und ungefähr 40000 cbm Kohlendioxyd in Freiheit gesetzt. Nicht ganz so schlimm wie in Südfrankreich sind nun die CO_2-Ausbrüche im niederschlesischen Gebiete, aber immerhin doch so häufig und gefährlich, daß eine erhebliche Störung des Bergbaues dadurch eingetreten ist. Das erste plötzliche Auftreten von Kohlendioxyd fand hier im Jahre 1894 auf der auch heute noch von derartigen Ausbrüchen schwer heimgesuchten Sophiengrube statt. Die Anzahl der beobachteten Entladungen beträgt bis heute ungefähr 100. Unter ihnen befinden sich einige außerordentlich heftige Ausbrüche. Der gewaltigste fand am 6. Dezember 1912 auf der Cons. Rudolphgrube statt, bei dem nicht weniger als 500 t Kohlen- und Bergmasse gelöst wurden.

Die Kohlendioxydausbrüche erstrecken sich nicht durch das ganze niederschlesisch-böhmische Steinkohlengebiet, sondern sind auf den Waldenburg-Neuroder Bezirk begrenzt, der am nordöstlichen Rande der großen niederschlesisch-böhmischen Steinkohlenmulde liegt. Eine eingehende Beschreibung der geologischen Verhältnisse haben Werne und Thiel[1]) gegeben, so daß darauf verwiesen werden kann. Folgende vier Bergwerke werden von Kohlendioxydausbrüchen heimgesucht: die Cons. Segen Gottes-Grube bei Altwasser, das Idaschachtfeld der Cons. Fürstensteinergruben bei Waldenburg, die Cons. Sophiegrube bei Lehmwasser-Charlottenbrunn, die Cons. Rubengrube bei Neurode. Außerdem ist im Jahre 1907 auf der Rudolphgrube bei Köpprich ein Kohlendioxydausbruch beobachtet worden, seitdem aber nicht wieder.

Die Kohlen des Waldenburger Bezirkes sind vorwiegend als Glanzkohlen ausgebildet, als deren Ursprungsstoffe Rinden und Holzstücke zu betrachten sind. Stellenweise sind sie bunt angelaufen und bilden die Pfauenkohle, die nach Muck anthrazitischen Charakter besitzt. Zwischen der Glanzkohle treten schmale Bänder von Mattkohle auf, die auf Blattorgane und Epidermalgebilde zurückzuführen sind. Die sogenannte Streifenkohle besteht aus abwechselnden Schichten von Glanz- und Mattkohle. Die glänzende, pechschwarze und glattbrechende

[1]) A. a. O.; ferner Werne, Das Auftreten von Kohlensäure im niederschlesischen Steinkohlenbezirk, Vortrag auf dem XII. Bergmannstage in Breslau 1913.

Glanzkohle unterscheidet sich von der Mattkohle durch ihre matte, grauschwarze Farbe, durch ihren rauhen Bruch und vor allem dadurch, daß sie abfärbt, gas- und aschenreicher als Glanzkohle ist und weniger Kohlenstoff, dafür aber mehr Sauerstoff enthält. Zu erwähnen ist ferner, daß sich beim Anfahren von Strecken in der Kohle gelegentlich örtlich ein auffallender Geruch nach Schwefelwasserstoff bemerkbar machte, der mitunter tagelang anhielt. Im allgemeinen sind die Kohlen des Waldenburger Bezirkes langflammige Flammkohlen, die zur Hälfte Backfähigkeit besitzen. Der Aschengehalt beträgt 2,43—28,40%, ihr Kohlenstoffgehalt 78—90%, ihr Gehalt an Sauerstoff 17—5%. Der C-Gehalt wächst und der O-Gehalt vermindert sich in der Reihenfolge: Flammkohle, Gaskohle, Kokskohle, Magerkohle. In derselben Reihenfolge nimmt das spez. Gewicht von 1,20 bis 1,35 zu. Im allgemeinen entspricht einem höheren Kohlenstoffgehalt auch ein höheres Alter der Kohlen, die teilweise als fast anthrazitisch bezeichnet werden können. Diese anthrazitische Kohle scheint im allgemeinen vorzuherrschen und vor allem weist die Kohle der zu Kohlendioxydausbrüchen neigenden Flöze anthrazitischen Charakter auf. Die Neigung der Kohle zu Ausbrüchen ist von ihrer sonstigen Beschaffenheit ziemlich unabhängig; z. B. unabhängig davon, ob sie würfelig und in Stücken bricht, oder ob sie weich, locker und mulmig ist und mit der Schaufel leicht gewonnen werden kann. Die anthrazitische Beschaffenheit der Kohle ist mit einer örtlichen fortgeschrittenen Verkohlung zu erklären, die mit einer Einwirkung der Eruptivgesteine in Zusammenhang steht, wie sich dies z. B. deutlich in den Flözen des Glückaufschachtes am Hochwalde bei Salzbrunn zeigt. Die flüchtigen Bestandteile der Waldenburger Kohle betragen 13,4—34,8%, während die Steinkohlen des südfranzösischen Gard-Bezirkes 10—28% flüchtige Bestandteile besitzen.

Bemerkenswert und für die Frage nach der Herkunft des Kohlendioxyds von Bedeutung ist die Tatsache, daß die CO_2-Ausbrüche in den Gruben nicht etwa gleichmäßig verteilt auftreten, sondern auf gewisse Gebiete beschränkt sind. Die vier Kohlendioxydgruben liegen nämlich an Stellen, an denen das flach muldenförmige Steinkohlenbecken von Waldenburg-Neurode auffallende Verwerfungen aufweist, an Bruchzonen, die

überdies noch mit Durchbrüchen von Eruptivgesteinen wie Porphyr in Verbindung zu stehen scheinen.

Chemische Untersuchungen von Steinkohlengrubengasen sind schon sehr häufig ausgeführt worden und werden noch heute tagtäglich in den meisten Gruben zur Kontrolle der Wetter vorgenommen.[1]) Über die in den Kohlen selbst fester eingeschlossenen Gase aber ist nur wenig bekannt. Eine eingehende Untersuchung nach dieser Richtung rührt von E. von Meyer[2]) her, der Zwickauer Steinkohlen auf ihre eingeschlossenen Gase hin untersucht hat. Auch Kohlen aus der Plauenschen Formation, westfälische Kohlen, Bochumer, einige englische aus dem Newcastler Distrikt und aus dem Distrikt Durham hat er in den Kreis seiner Untersuchungen gezogen. H. Kolbe[3]) hat dann einige Braunkohlen, und zwar böhmische Braunkohlen sowie eine erdige Braunkohle auf ihre eingeschlossenen Gase hin von Zitowitsch analysieren lassen. E. von Meyer[4]) hat dann auch noch einige aus dem Saargebiete stammende Kohlen auf ihre Gase untersucht. Ein Vergleich der sich hieraus ergebenden Analysenzahlen mit den Werten der niederschlesischen Gase wird weiter unten gegeben werden.

Wie sich aus diesen Analysenzahlen ergeben wird, enthalten die niederschlesischen Steinkohlengase überraschend viel Kohlendioxyd, viel mehr, als man sonst in Kohlenbergwerken findet, und es erhebt sich die Frage nach der Herkunft dieser oft ungeheuren CO_2-Mengen. Sind sie in die Kohle erst von außen her eingewandert oder sind sie bei der Bildung der Kohle gleich mit entstanden und waren sie seitdem darin fest eingeschlossen? Auf diese Fragen soll aber erst zum Schluß näher eingegangen werden.

In dreierlei Form tritt das Kohlendioxyd in den niederschlesischen Kohlengruben zutage. Unter der Erde findet man erstens Quellen, die an CO_2 übersättigt sind und große CO_2-Mengen mit sich führen. Ferner sind in den Steinkohlen selbst

[1]) Vgl. z. B. J. Harzer, Chemie und Kohlebergbau, Journ. Soc. Chem. Ind. **32**, 460 (1913).

[2]) Dies. Journ. [2] **4**, 42 (1871); **5**, 145, 407 (1872).

[3]) Dies. Journ. [2] **6**, 79 (1873).

[4]) Dies. Journ. [2] **6**, 389 (1873).

erhebliche Kohlendioxydmengen in Nestern eingeschlossen. Wird ein solches Nest angebohrt, so entweicht das Gas, das darin meist unter sehr hohem Drucke steht, mit großer Gewalt und der Vorgang nimmt gelegentlich explosionsartigen Charakter an. Schließlich ist auch Kohlendioxyd von der Steinkohle adsorbiert und entweicht hieraus allmählich, wenn die Kohle zerkleinert wird. Bei diesem Auftreten haben wir es zweifellos mit Kohlendioxyd älteren Ursprungs zu tun. Daneben bildet sich aber noch immer neues Gas infolge der langsamen Verbrennung der an der Luft liegenden Kohle unter dem Einflusse des Sauerstoffs der Luft. Indessen ist diese Kohlendioxydmenge bei der energischen Wetterführung in den Schächten für uns ohne Bedeutung und soll daher auch nicht weiter in Betracht gezogen werden.[1])

I. Gase aus Quellen.

In dem Gebiete der niederschlesischen Kohle befinden sich auffallend viel Wasserquellen, die durch ihre Heilwirkungen ausgezeichnet sind. Bekannt sind die Ober-Salzbrunner und die Charlottenbrunner Quellen, die meistens kräftige Säuerlinge sind und mehr oder weniger Kohlendioxyd im gebundenen und freien Zustande enthalten. Von Interesse ist die kohlendioxydführende Heilquelle, die bis zum Jahre 1912 dem Badeorte Altwasser seine Bedeutung gab. Diese Quelle führt durch das Gebiet der Cons. Segen Gottes-Grube bei Altwasser und wurde in der Grube am 29. Februar 1912 angefahren. Sie liefert in der Minute etwa 300 l Mineralwasser von 19°—20°. Ihr dadurch bewirktes Versiegen an der Erdoberfläche hat dem ehemals berühmten Badeorte Altwasser seine Bedeutung genommen. Das Wasser dieser Quelle führt sehr viel freies Kohlendioxyd mit sich. Nicht weit von dieser Wasserquelle wurde im Jahre 1910 eine andere Quelle angefahren, die zuerst einen starken Wasserstrahl lieferte, dem bald Kohlendioxyd beigemischt war. Das Wasser versiegte nach einiger Zeit und heute strömt nur noch CO_2 aus dieser Quelle hervor. In der Minute werden 5 l CO_2 ausgeblasen. Nach einer im Jahre 1910 ausgeführten Analyse enthält das ausströmende Gas 13,33% CO_2. Im

[1]) Vgl. z. B. A. J. Cox, The Philippine Journ. of Sc. 7 (A) S. 297.

Jahre 1913 erwies sich das Gas aber bedeutend reicher an CO_2. Eine sorgfältig aufgefangene Probe lieferte mir nämlich bei der Gasanalyse nicht weniger als 98% CO_2 und nur 2% N_2. Der Druck, unter dem das Kohlendioxyd austritt, konnte nicht ermittelt werden, muß aber wohl recht beträchtlich sein, da die CO_2-Quelle sich nicht verstopfen läßt. Zweifellos steht diese CO_2-Quelle ebenso wie die kohlendioxydführende Mineralquelle mit einem größeren unterirdischen Kohlendioxydreservoir in Verbindung.

Neben diesen Kohlendioxydquellen hat man dann noch ein anderes, sehr merkwürdiges Auftreten von kohlendioxydreichen Gasen beobachtet. Beim Eintreiben von Bohrlöchern in die Steinkohle strömt nämlich sehr häufig aus diesen Löchern, die bis zu 4 m tief gebohrt werden, ein Gasstrom heraus, der gelegentlich sehr heftig hervorbrechen kann. Zuweilen wurde das Bohrmehl aus den Löchern herausgeblasen, zuweilen aber war der Gasstrom so schwach, daß man ihn kaum wahrnehmen konnte. Daß diese Gase kohlendioxydhaltig sind, wird durch das Erlöschen der Grubenlampen in diesen Gasen bewiesen. Die Dauer des Ausströmens ist verschieden lang, kann aber mehrere Tage andauern. Der Druck, mit dem die Gase aus den Bohrlöchern austreten, kann ganz erheblich sein. Dr. Engler in Waldenburg hat in einem Falle im Steinkohlenbergwerk Cons. Sophiegrube bei Charlottenbrunn einen Druck von 2 bis 3 Atm. direkt gemessen, womit aber der nicht ganz vollkommenen Apparate wegen nicht das Druckmaximum erreicht sein dürfte. In einem anderen Falle auf dem Idaschachtfeld der Cons. Fürstensteiner Gruben hat Thiel[1]) den Druck bis auf 20 Atm. geschätzt. „Das Bohrloch, das man in einer einfallenden Strecke als Vorbohrloch mit 28 mm Durchmesser stieß, hatte gerade eine Länge von 50 m erreicht. Das verwendete Spülwasser hatte 20 Atm. Druck. Da Wasser und Gestänge durch die Kohlensäure herausgedrängt wurden, hat deren Druck also sicherlich 20 Atm. überstiegen.“ Wiederholt tra nur aus einem Bohrloch Gas heraus, während bei einem dicht daneben gelegenen Loche nichts zu bemerken war. Das deutet

[1]) Zeitschr. f. das Berg-, Hütten- u. Salinenwesen im preuß. Staate 62, 13 (1914).

zweifellos darauf hin, daß diese Gasmengen in der Steinkohle lokalisiert sind und sich wohl in einzelnen Nestern befinden, aus denen das Gas für gewöhnlich nicht entweichen kann. In diesen Nestern muß das Gas unter ziemlich hohem Drucke stehen, denn beim Ausströmen findet eine auffallende Erniedrigung der Temperatur statt.

Zur Untersuchung dieser Gase wurden an Ort und Stelle Gasproben entnommen, indem eine mit zwei Hähnen versehene Gaspipette, die mit Wasser gefüllt war, mit dem einen geöffneten Hahne in das ausströmende Bohrloch geführt und aus dem anderen Hahne vom Wasser entleert wurde. Die Gaspipetten faßten 250 und 500 ccm. Ihr Inhalt wurde in der üblichen Weise gasanalytisch untersucht. Der etwa vorhandene Wasserstoff wurde durch Verbrennen mittels einer Palladium-Quarzglaskapillare bestimmt, die sich ausgezeichnet bewährt hat.

Das Gas aus einem Vorbohrloch der Strecke 4 der Segen Gottes-Grube bestand aus 51,05 % CO_2, 9,55 % O_2 und 39,40 % N_2, während ein Methangehalt von 0,15 % zweifelhaft ist. Idaschacht, Cons. Fürstensteinergruben, Vorbohrloch aus dem 9. Flöz: 24,55 % CO_2, 14,75 % O_2 und 60,70 % N_2. Cons. Rubengrube, Antonflöz, Bohrloch, während der Stoß stark entgaste: 11,25 % CO_2, 18,00 % O_2 und 70,75 % N_2; aus demselben Bohrloch, während der Stoß weniger stark entgaste: 21,65 % CO, 13,05 % O_2 und 65,30 % N_2.

Bemerkenswert bei allen vier Löchern ist der hohe Gehalt an Kohlendioxyd. Sauerstoff- und Kohlendioxydgehalt ändern sich in umgekehrter Richtung.

II. Kohlensäureausbrüche.

Während die Gase aus diesen Bohrlöchern mit verhältnismäßig geringer Gewalt ausströmen, ist in anderen Nestern der Druck der eingeschlossenen Gase so groß, daß sie beim Anbohren dieser Nester mit ungeheurer Kraft austreten und daß der Ausbruch explosionsartigen Charakter annimmt. Wie zerstörend derartige Ausbrüche sein können, ist oben schon angedeutet worden. Obwohl diese Ausbrüche in den letzten beiden Jahren an Zahl erheblich zugenommen haben, sind sie infolge der getroffenen Sicherheitsmaßregeln meistens harmlos verlaufen. So ereigneten sich im Jahre 1912 12 Ausbrüche im

8./9. Flöz der Segen Gottes-Grube, 17 im Josefflötz der Ruben- und 18 im Oberflöz der Sophiegrube ohne jeden Unfall. Daß bei diesen Gasausbrüchen große Mengen Kohlendioxyd frei werden, zeigt einmal das häufig beobachtete Erlöschen der Grubenlampen an, dann aber auch eine größere Anzahl von Erstickungsanfällen der von den Ausbrüchen überraschten Arbeiter. Eine direkte Untersuchung der bei diesen Ausbrüchen auftretenden Gase war bei dem unvermuteten Charakter dieser Erscheinung nicht möglich und verbot sich auch infolge der großen Gefährlichkeit der Ausbrüche. Immerhin konnte aber an der Verunreinigung der Wetter in den Schächten erkannt werden, daß die ausgebrochenen Gase hauptsächlich aus Kohlendioxyd bestanden, daß sie sich also von den ständig exhalierenden Gasbläsern aus den Bohrlöchern nur durch ihre größere Gewalt und kürzere Dauer unterscheiden. Im folgenden sind einige Wetteranalysen wiedergegeben, aus denen hervorgeht, daß die Gasausbrüche trotz starker Wetterführung noch recht erhebliche Mengen Kohlendioxyd entwickeln.

Ein Wetter aus dem Herde einer Explosion vom 1. Februar 1913 in der Segen Gottes-Grube enthielt 0,80% CO_2, 20,10% O_2 und 79,10% N_2. Idaschacht der Cons. Fürstensteinergruben: Wetter aus dem 9. Flöz, wo gewöhnlich CO_2 austritt: 0,15% CO_2, 19,90% O und 79,95% N_2; abziehender Wetterstrom der Kohlensäureabteilung: 0,05% CO_2, 19,85% O_2 und 80,10% N_2. Sophiegrube: Wetter Oberflöz, 5 Stunden nach dem Ausbruch vom 8. April 1913: 3,25% CO_2, 19,55% O_2 und 77,20% N_2; Wetter Oberflöz V. Sohle, wenn Vorbohrloch keine Entgasung anzeigt: 0,25% CO, 19,25% O_2 und 80,50% N_2; Wetter der nördlichen Betriebe nach einem Ausbruch: 2,80% CO_2, 19,40% O_2 und 77,80% N_2; Wetter der Parallele zur Grundstrecke nach einem Ausbruche: 22,95% CO_2, 15,65% O_2, 61,35% N_2 und 0,05% CH_4 (?); Abzugsstrom der nördlichen Betriebe nach einem Ausbruch: 22,65% CO_2, 13,70% O_2 und 63,65% N_2; Gasprobe, 2 Tage nach dem Ausbruch entnommen an der Streckensohle: 17,75% CO_2, 16,50% O_2 und 65,75% N_2. Cons. Rubengrube: Abziehender Strom der Kohlensäureabteilung während der Arbeit: 0,10% CO_2, 20,70% O_2 und 79,20% N_2; abziehender Strom der Kohlensäureabteilung, während die Arbeit ruhte: 0,35% CO_2, 19,50% O_2 und 80,15% N_2; Wetter vor Ort, während der Stoß stark entgaste: 0,40% CO_2, 20,80% O_2 und 78,80% N_2; Wetter vor Ort, während der Stoß weniger stark entgaste: 0,15% CO_2, 20,45% O_2 und 79,40% N_2; Wetter von vor Ort, 16 Stunden nach einem Ausbruch im Antonflöz: 86,40% OO_2, 3,25% O_2 und 10,35% N_2; ebendaher stammende Probe: 87,10% CO_2, 3,75% O_2 und 9,15% N_2.

Eine auf den ersten Anblick sehr merkwürdige Begleiterscheinung der Gasausströmungen aus der Steinkohle ist die mehr oder weniger fühlbare Abkühlung, die damit im engsten Zusammenhange zu stehen scheint. Auf meine Anregung hin hat Herr Bergassessor Thiel an verschiedenen Stellen die Temperaturen messen lassen und dabei einigemale doch recht erhebliche Erniedrigungen feststellen können. Die folgenden Angaben entnehme ich der ausführlichen Abhandlung von Werne und Thiel[1]):

Cons. Segen Gottes-Grube bei Altwasser: a) 8./9. Flöz, VI. Sohle, Bremsberg 3, Strebe 2: Bohrloch im rechten Stoß 19°, Luft 19,5°, Kohlenklein vor Ort 18,5°; b) ebenda, Strebe 3: Bohrloch entgasend 15,5°, Luft vor Ort 19°, Kohlenklein am Stoß 17,5°—18°; bei a) und b) war keine oder nur sehr schwach merkliche Kohlensäureentgasung wahrnehmbar; c) ebenda, Strecke 4, östlich Sprung I: Luft vor Ort 18,5°, Kohlenklein vor Ort 15,5°, Kohlenklein 3 m zurück (3 Tage alt) 17,5°, Vorbohrloch entgasend 15,5°, Sprengbohrloch entgasend 12°; d) 6. Flöz, Nr. 4 zwischen V. und VI. Sohle bei keiner irgendwie wahrnehmbaren Kohlensäureentgasung: Luft 20°, Kohlenklein vor Ort 18,75°, Kohlenstoß 19°. Im Idaschachtfeld wurden folgende Temperaturen gemessen: 9. Flöz, 240 m-Sohle, einfallende Strecke gegen W. aus der Grundstrecke: Luft 17,25°, Kohlenklein 16°, Kohle am Stoß 15,75°, 2 Bohrlöcher ohne merkliche Kohlensäureentgasung 15,25°—15,5°. „Die allgemein nach Ausbrüchen festgestellte Abkühlung der Kohle war hier so bedeutend, daß man selbst durch die Stiefel hindurch die Kältewirkung fühlte . . .“ Sehr auffallende Temperaturerniedrigungen wurden dann im Steinkohlenbergwerk Cons. Sophie 2 Tage nach einem Ausbruch am 19. April 1913 von Thiel selbst festgestellt.

1. Grundstrecke, V. Sohle, Oberflöz. Luft, einziehender Strom 13°.
2. Daselbst. Kohle am alten Seitenstoß 13°.
3. Daselbst. Querschlag im Vortrieb. Luft 14°.
4. Daselbst. Ebenda. Gestein (Sandstein) 15°.
5. Parallele zu derselben Grundstrecke. Ausbruchherd vom 31. 3. 1913. Luft 13°.
6. Daselbst. Kohlenklein am linken Stoß 12°.
7. Daselbst. Kohle am linken Stoß, anstehend 12°.
8. Daselbst. Ebenda. Ausbruchherd vom 17. 4. 1913. Lose, vom Ausbruch stammende Kohle vor dem Ortsstoß 7,5°.
9. Daselbst. Temperatur der Luft vor Ort 12°.
10. Daselbst. Temperatur in der blasenden Lutte, etwa 3 m vom Ort, 12,5°.
11. Daselbst. Temperatur der Kohle im Stoß, noch vom Ausbruch her stehend, 6,5°.

[1]) A. a. O.

Die bei diesen Ausbrüchen auftretende Temperaturerniedrigung ist demnach recht erheblich und beträgt bis gegen 8,5°.

Auch auf der Cons. Rubengrube bei Neurode wurden deutliche Temperaturerniedrigungen während des Ausströmens von Kohlendioxyd aus der Kohle beobachtet. Eine Reihe von Messungen an mehreren aufeinander folgenden Tagen nach einem Ausbruche im Antonflöz ergab, daß die Temperatur vor Ort beständig abnahm. Die erste Messung am 11. 6. 1913 ergab 14,5°. Am 12. 6. wurde eine kleine Steigerung auf 14,75° festgestellt, und von nun an trat ein Sinken ein: 14°, 13,5°, 13,5°, 13,25°, 13°, 13°, 13°, 12°, 11°. „Als die der geothermischen Tiefenstufe entsprechende Temperatur der VI. Sohle dürfte die im Querschlag ermittelte Temperatur 17° anzunehmen sein, so daß die größte Temperaturspannung bei gewöhnlicher Ausströmung hier 6° beträgt." Diese Temperaturerniedrigung sollte es ermöglichen, einen Schluß auf den Druck zu machen, unter dem das ausströmende Gas steht. Zu einer unteren Druckgrenze gelangen wir, wenn wir annehmen, daß die Entspannung des Gases adiabatisch erfolgt. Unter Anwendung der Gleichung für die adiabatische Entspannung eines Gases[1])

$$p_2 = p_1 \left(\frac{T_2}{T_1}\right)^{\frac{k}{1-k}},$$

wo p_2 der gesuchte Anfangsdruck bei der Temperatur T_2 und p_1 der schließlich erreichte Enddruck bei der beobachteten Temperatur T_1 und $k = 1{,}29$ ist, erhält man aber so geringe Druckwerte, daß sie hier gar nicht weiter in Frage kommen können. Diese Abweichung ist aber auch leicht erklärlich, wenn man berücksichtigt, daß die Entspannung nicht streng adiabatisch erfolgt, sondern daß das ausströmende Gas von den umgebenden Gesteinsmassen während seines Austrittes recht erhebliche Wärmemengen empfängt und wir nur die Abkühlung dieser Gesteinsmassen messen.

III. In Kohlen eingeschlossene Gase.

Bemerkenswert ist nun, daß die bisher beobachteten Gasausbrüche sich auf bestimmte Bezirke beschränken. Sie treten

[1]) Vgl. Julius Meyer, Einführung in die Thermodynamik S. 58.

nur in Flözen auf, die auch sonst durch ihren großen Kohlendioxydgehalt auffallen. Meistens gibt sich der reichliche CO_2-Gehalt dieser Kohlen schon durch den stechenden Geruch beim Abbau oder beim Vorrichten, durch die Abkühlung und durch das Verhalten der Grubenlampen zu erkennen. Es war nun von Interesse, einmal genauer zu untersuchen, ob die Kohlen dieser Ausbruchsbezirke sich in bezug auf die adsorbierten Gase von den Kohlen anderer Bezirke charakteristisch unterscheiden. Zu diesem Zwecke wurden nach dem Vorgange von E. v. Meyer[1]) die in den verschiedenen Kohlen eingeschlossenen Gase ausgekocht und gasanalytisch untersucht.

Es wurden je 100 g zerkleinerte Kohlen in einen Literkolben gegeben und mit ausgekochtem Wasser übergossen. Der

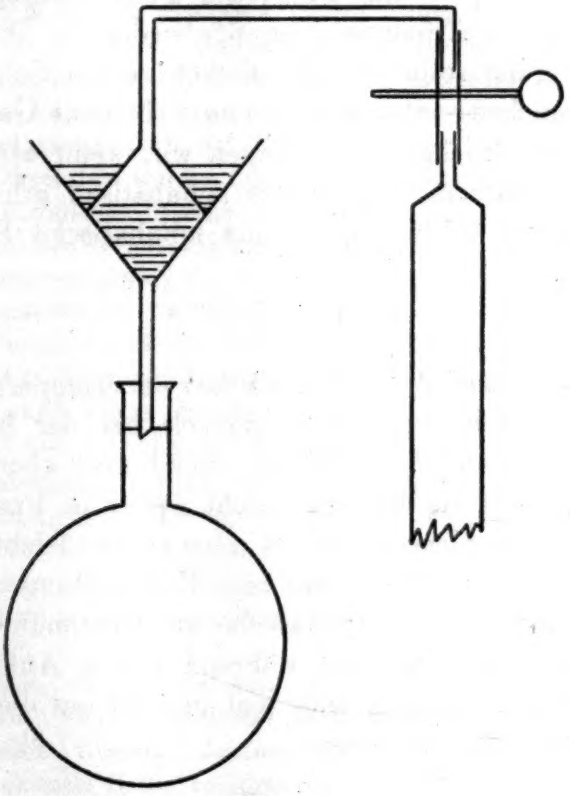


Fig. 1.

Hals des Kolbens war mit einem Gummistopfen verschlossen, durch den das Ablaufrohr eines Trichters geführt war. In

[1]) A. a. O.

diesem Trichter stand ein kleinerer Trichter mit der Öffnung nach unten, um die beim Kochen entweichenden Gase aufzufangen. Aus diesem Trichter wurden die ausgekochten Gase dann von Zeit zu Zeit mittels Schlauch und Quetschhahn in die Gasbürette übergeführt (vgl. Fig. 1).

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in folgender Tabelle I S. 154—156 enthalten. Neben den niederschlesischen Kohlen der durch die Kohlendioxydausbrüche charakterisierten Gruben sind auch noch Kohlen von anderen Gruben herangezogen worden. Die Ergebnisse sind in den Figuren 2 und 3 noch einmal graphisch wiedergegeben. Aus dieser Zusammenstellung ergibt sich deutlich, daß sich die vier kohlensäureführenden Gruben infolge des Gasreichtums ihrer Kohlen von den übrigen Kohlen unterscheiden. Sie haben in ihren Gasen mehr als 40% CO_2.

Ein Methangehalt ist in den oberschlesischen Steinkohlen nicht festzustellen gewesen, und auch in den niederschlesischen Kohlen tritt das Grubengas nur ausnahmsweise auf. Es scheint, daß einem größeren Methangehalt ein um so kleinerer Gehalt an CO_2 entspricht, eine Beobachtung, die auch schon E. von Meyer bei seinen Untersuchungen über die in Steinkohlen eingeschlossenen Gase gemacht hat. Indessen läßt sich bei der kleinen Anzahl der vorliegenden Fälle über diesen möglichen Zusammenhang nichts näheres aussagen. Bemerkenswert ist ferner, daß in den meisten von mir untersuchten Fällen einem größeren Sauerstoffgehalte ein kleinerer Kohlendioxydgehalt an der Seite steht. Der Stickstoffgehalt ist meistens recht groß und am größten in den Kohlen, welche nur wenig CO_2 enthalten. Eine Beziehung zwischen dem N_2- und dem O_2-Gehalte läßt sich bisher nicht erkennen.

Über die Zusammensetzung der Gase aus anderen Kohlen ist in der Literatur nur wenig bekannt. Eine größere Anzahl von Kohlen aus normalen, nicht von Kohlendioxydausbrüchen heimgesuchten Gebieten hat E. von Meyer vor längerer Zeit untersucht. Kolbe hat dann von Zitowitsch einige Braunkohlengase untersuchen lassen. E. von Meyer berücksichtigt in seinen Untersuchungen die Tatsache, daß der Kohlendioxydgehalt der Luft um so größer ist, je länger die Kohlen der

Tabelle I.

A. Aus je 100 g der Kohlenproben wurden die Gase ausgekocht. Die Untersuchung der Gase ergab folgendes:

Bezeichnung der Herkunft der Kohlenproben	100 g Kohlen ergaben Gas in ccm	Davon war CO_2 ccm	Das ergibt in % CO_2	in % O	in % N	in % CH_4
1. a) Segen Gottes-Grube. Fixsternflöz, Sumpfstrecke .	85,4	30,6	35,8	10,7	53,5	—
b) 8/9. Flöz, Ausbruchherd vom 1. Februar 1913	79,4	53,3	67,1	5,5	27,4	—
c) 8/9. Flöz, Strecke 4 zwischen 5. und 6. Sohle bei starker Kohlensäureentgasung	92,3	61,1	66,2	5,9	27,9	—
2. a) Idaschacht, Cons. Fürststeiner Gruben. Flöz 9 ohne Kohlensäureentgasung	63,4	30,6	48,3	9,2	42,5	—
b) Ebenda. Flöz 9 aus einem Teile, wo nie Entgasung stattfand	44,6	11,6	26,0	15,3	58,7	—
c) Ebenda. Flöz 7, in dem nie Entgasung stattfand . . .	39,4	8,0	20,3	14,2	65,5	—
3. a) Cons. Sophiegrube. Oberflöz nach einem Kohlensäureausbruch	52,6	33,3	63,3	6,5	30,2	—
b) Ebenda. Oberflöz bei Kohlensäureentgasung aus Vorbohrlöchern	95,4	57,3	60,1	5,2	34,7	—
c) Ebenda. Oberflöz bei Kohlensäureentgasung aus Vorbohrlöchern	70,7	41,6	58,8	4,5	36,7	—
d) Ebenda. Oberflöz bei nicht merklicher Kohlensäureentgasung	63,6	33,3	52,4	5,5	42,1	—
4. a) Cons. Rubengrube. Antonflöz aus Betriebspunkt ohne Kohlensäureentgasung	53,0	9,2	17,3	23,1	59,6	—
b) Ebenda. Antonflöz aus Betriebspunkt mit starker Kohlensäureentgasung	61,8	11,5	18,6	21,8	59,6	—
c) Ebenda. Antonflöz aus Betriebspunkt mit weniger starker Kohlensäureentgasung	36,0	6,7	18,7	8,9	70,7	1,7
d) Ebenda. Antonflöz nach Kohlensäureausbruch, Ausbruchherd vom 9. Mai 1913	70,2	29,4	41,9	8,5	49,6	—
e) Ebenda. Antonflöz nach Kohlensäureausbruch, Ausbruch-	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
f) [illegible] näherer Ort unbekannt	74,4	[illegible]	[illegible]	nicht [illegible]	[illegible]	—
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
h) Ebenda. Durchschnittsprobe von Flözen Ferdinand, Wilhelm, [illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]

	e) Ebenda. Antonflöz nach Kohlensäureausbruch, Ausbruch-						
	f) Ebenda. [illegible] näherer Ort unbekannt	74,4	28,2	33,0	nicht ermittelt		—
	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	—
	h) Ebenda. Durchschnittsprobe von Flözen Ferdinand, Wilhelm, Röschen und Franz	82,8	52,1	62,9	7,0	30,1	—
5.	Neue cons. Cäsar. Durchschnittsprobe aus 2 Flözen	38,3	7,9	20,7	11,0	68,3	—
6.	Cons. Fuchs. Durchschnittsprobe aus 3 Flözen	28,2	4,6	16,3	14,2	69,5	—
7.	Cons. David. Durchschnittsprobe aus 2 Flözen	39,2	9,0	23,0	11,2	65,8	—
8.	Cons. Fürstensteiner Gruben, Hans Heinrich-Schacht. Durchschnittsprobe aus 3 Flözen	20,8	1,9	9,1	13,0	77,9	—
9.	Ebenda. Bahnschacht. Durchschnittsprobe aus 3 Flözen	32,1	2,3	7,2	15,5	77,3	—
10.	Steinkohlenbergwerk v. Kulmiz. Durchschnittsprobe aus 3 Flözen	36,8	12,3	33,4	10,1	56,5	—
11.	Ver. Glückhilf Friedenshoffnung. Wrangelschacht. Durchschnittsprobe aus 3 Flözen	94,0	17,4	18,5	17,2	61,8	2,5
12.	Ebenda. Schwesterschächte. Durchschnittsprobe aus 3 Flözen	52,0	6,9	13,3	11,3	73,9	1,5
13.	Carl Georg Viktor. Durchschnittsprobe aus 3 Flözen	59,1	6,3	10,7	1,7	82,5	5,1
14.	Cons. Abendröte. Durchschnittsprobe aus 3 Flözen	36,6	3,5	9,6	5,4	85,0	—
15.	Cons. Wenzeslaus. Durchschnittsprobe aus 3 Flözen	49,8	10,2	20,5	9,0	70,5	—
16.	Cons. Rudolph. Durchschnittsprobe aus 2 Flözen	164,0	16,1	8,8	3,4	87,1	0,7
17.	Johann Baptista. Durchschnittsprobe aus 3 Flözen	41,4	5,6	13,5	14,0	66,7	5,8
18.	Cons. Fürstensteiner Gruben, Hermannschacht. Durchschnittsprobe aus 3 Flözen	30,2	8,1	26,8	8,3	64,9	—
19.	Deutschlandgrube O.-S. Durchschnittsprobe aus 3 Flözen	21,8	4,6	21,1	10,1	68,8	—
20.	Anselmschacht, Petershofen O.-S. Durchschnittsprobe aus 3 Flözen	53,8	4,4	8,2	6,9	84,9	—
21.	Braunkohlen, Grube Elisabeth bei Mücheln (enthaltend 13,8% Wasser)	21,4	5,2	24,3	8,4	67,3	—

B. Gasproben.

	% CO_2	% O	% N	% CH_4
1. Segen Gottesgrube.				
a) Wetter aus dem Explosionsherde vom 1. 12. 13	0,8	20,1	79,1	—
b) Gas aus Vorbohrloch, Strecke 4 bei CO_2-Entgasung	51,05	9,55	39,4	0,15?
c) Kohlensäuregasquelle, Querschlag, 6. Sohle	98,0	—	2	0,1
2. Idaschacht, Cons. Fürstensteiner Gruben.				
a) Wetter aus 9. Flöz, wo gewöhnlich CO_2 austritt	0,15	19,9	79,95	—
b) Gas aus 9. Flöz, Vorbohrloch bei Kohlensäureentgasung	24,55	14,75	60,7	—
c) Abziehender Wetterstrom der Kohlensäureabteilung	0,05	19,85	80,10	—
3. Sophiegrube.				
a) Wetter Oberflöz 5. Sohle, 5 Stunden nach dem Ausbruch vom 8. 4. 13	3,25	19,55	77,2	—
b) Wetter Oberflöz 5. Sohle, wenn Vorbohrloch keine Entgasung zeigt	0,25	19,25	80,5	—
c) Wetter der nördlichen Betriebe nach einem Ausbruche	2,8	19,4	77,8	—
d) Wetter der Parallele zur Grundstrecke nach einem Ausbruche	22,95	15,65	61,35	0,05?
e) Abzugsstrom der nördlichen Betriebe nach einem Ausbruche	22,65	13,7	63,65	—
f) Gasprobe, 2 Tage nach dem Ausbruch entnommen an der Streckensohle	17,75	16,5	65,75	—
4. Cons. Rubengrube.				
a) Gas aus einem Bohrloche, während der Stoß stark entgaste, Antonflöz	11,25	18,0	70,75	—
b) Gas aus einem Bohrloche, während der Stoß weniger stark entgaste, Antonflöz	21,65	13,05	65,30	—
c) Abziehender Strom der Kohlensäureabteilung während der Arbeit	0,1	20,7	79,2	—
d) Abziehender Strom der Kohlensäureabteilung, während die Arbeit ruhte	0,35	19,5	80,15	—
e) Wetter von vor Ort, während der Stoß stark entgaste (von CO_2)	0,4	20,8	78,8	—
f) Wetter von vor Ort, während der Stoß weniger stark entgaste (von CO_2)	0,15	20,45	79,40	—
g) Wetter von vor Ort, 16 Stunden nach einem Ausbruche im Antonflöz	86,4	3,25	10,35	—
h) ebendaher stammende Probe	87,1	3,75	9,15	—

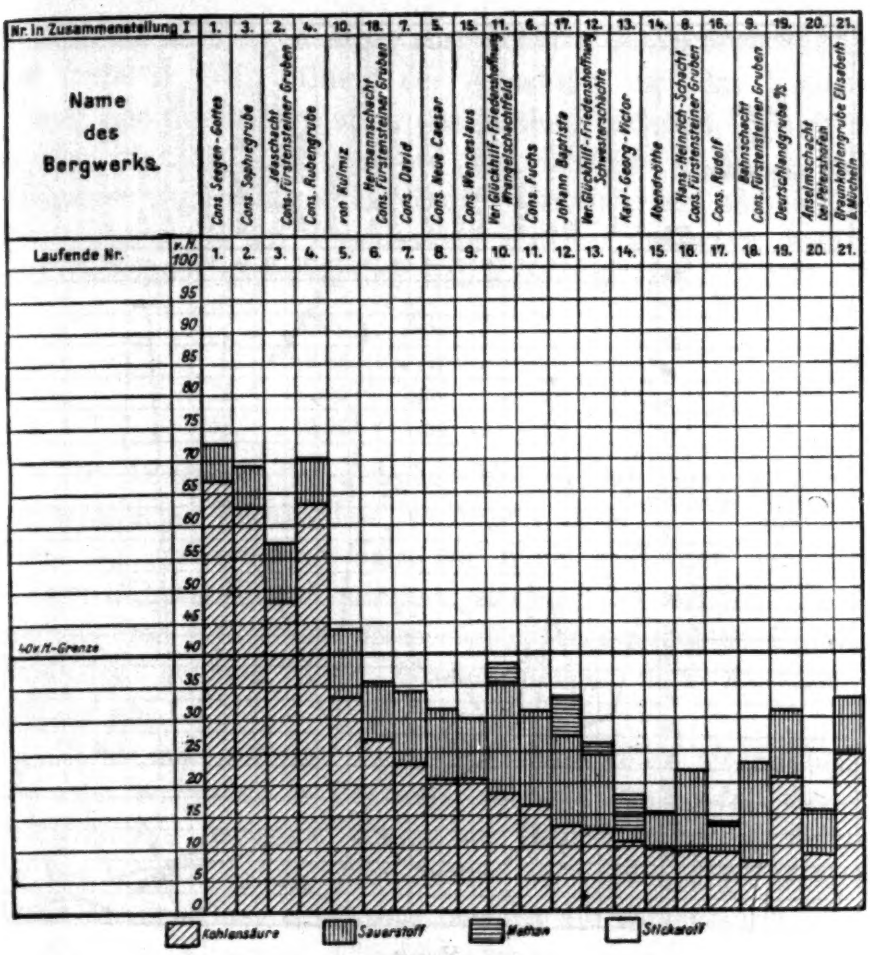


Fig. 2.

Einwirkung der Luft ausgesetzt gewesen sind. In den Gasen frisch gebrochener Zwickauer Steinkohlen fand E. von Meyer:

	CO_2	O_2	N_2	CH_4
I.	2,42	2,51	23,17	71,90
II.	4,02	0,62	50,36	45,00
III.	2,25	0,70	23,89	73,16
IV.	0,60	—	48,00	51,40

Wenn diese Kohlen längere Zeit dem Wetterstrome ausgesetzt gewesen waren, so war ihr CO_2-Gehalt erheblich größer und stieg in den am längsten gelagert habenden Kohlen bis auf 16,70% CO_2. Ungewöhnlich viel CO_2 wiesen die Burgker Kohlen auf, nämlich 48,7, 38,2 und 54,9% CO_2. E. von Meyer bringt diese auffallend große Gasmenge mit dem Schwefelkies

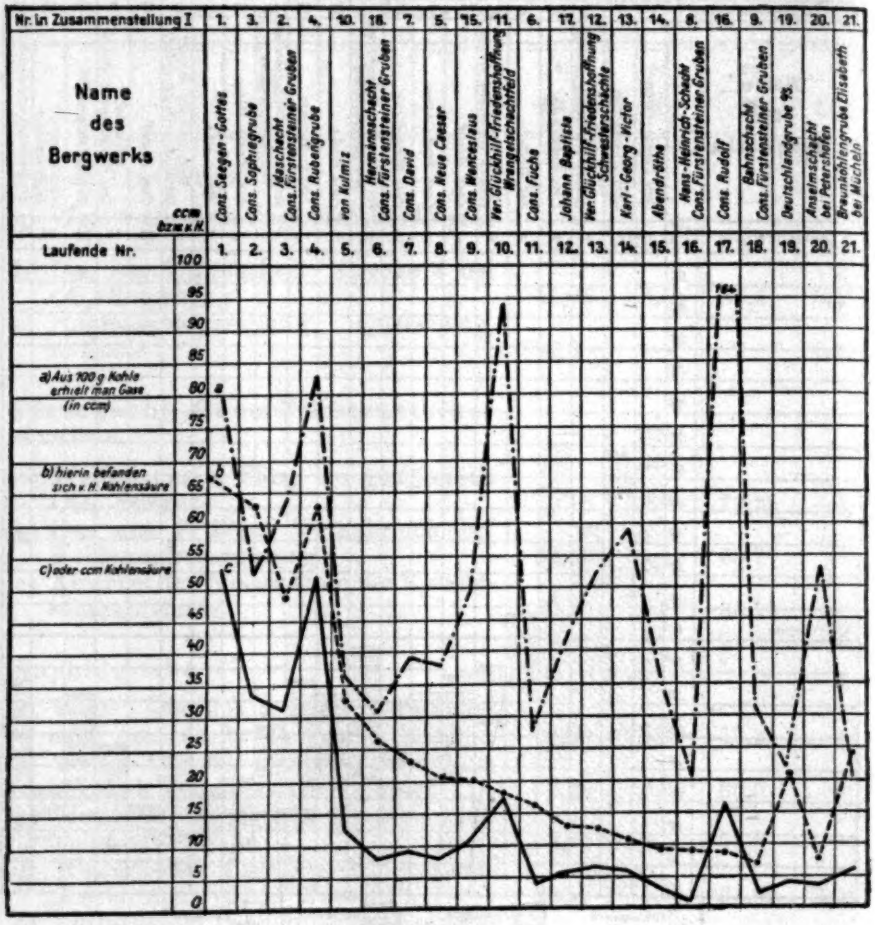


Fig. 3.

in Zusammenhang, an dem diese Kohlen so reich sind. Ob das wirklich zutrifft, ist wohl noch nicht ganz gewiß. Denn wie sich weiter unten bei der Besprechung der Kohlebildungsversuche von Bergius zeigen wird, können diese großen CO_2-Mengen auch aus der freiwilligen Zersetzung der noch nicht gänzlich verkohlten Massen herrühren. In frischen Bochumer Steinkohlen fand E. von Meyer nur wenig Kohlendioxyd, nämlich nur bis zu 4,87% des ausgekochten Gases. In alten war viel mehr, nämlich bis zu 15,84% enthalten. In den Gasen englischer Steinkohlen fand E. von Meyer bis zu 20,86% CO_2 und bis zu 89,61% CH_4. Bei einer Untersuchung über die Zusammensetzung der Gase aus Saarkohlen stellt E. von Meyer nochmals fest, daß der CO_2-Gehalt beim Lagern an der Luft zunimmt. Eine Kohle, die 10 Wochen lang an der Luft ge-

legen hatte, enthielt in ihren ausgekochten Gasen 33,66% CO_2 und 24,08% CH_4. Unter der Annahme, daß das Kohlendioxyd hier durch Oxydation des Methans entsteht, kommt er zu dem Schluß: „Kohlensäure und Methan ergänzen sich wenigstens gegenseitig annähernd.“ Die Gase aus böhmischen Braunkohlen, die auf Veranlassung Kolbes analysiert worden sind, enthielten ungewöhnlich viel Kohlendioxyd:

	CO_2	CO	N_2	O_2
I.	89,66	1,80	8,03	0,51
II.	82,40	3,00	14,15	0,45
III.	83,99	1,54	14,91	0,65

Mit Ausnahme der Burgker Kohlen, bei denen vielleicht ungewöhnliche Verhältnisse vorliegen, und der Braunkohlen haben die untersuchten Gase der frischen Kohlen erheblich weniger CO_2 als die von mir analysierten Gase aus den Kohlen der vier von Kohlendioxydausbrüchen heimgesuchten Gruben. Zweifellos nehmen diese Gruben daher eine Ausnahmestellung ein.

Zieht man nun die Lage der untersuchten niederschlesischen Kohlengruben in Betracht, so findet man, daß die an Kohlendioxyd reichsten Kohlen aus Gruben stammen, welche auf der schon erwähnten Bruchzone des Waldenburger Gebiets liegen, auf derselben Bruchzone, aus der die kohlensäurereichen Quellen von Altwasser, Charlottenbrunn, Ober-Salzbrunn usw. sowie die Kohlendioxydgasquelle in der Segen Gottes-Grube entspringen. Diese Tatsachen führen Thiel und Werne zu dem Schluß, daß „der Kohlensäuregehalt der Kohlen im Bereich der Bruchzone mit einem Zuströmen von Kohlensäure von unten her zu erklären ist, und daß der Bruch selbst der Kohlensäure als Weg gedient haben muß. Dann führt uns eine weitere Überlegung, nämlich die, daß noch heute diese Ausströmung von unten her durch den Bruch stattfindet, zu dem Schluß, daß die Kohlensäure nicht aus der atmosphärischen Luft und, da die Kohlensäuregasquelle ausgiebig und dauernd dem Gestein im Hangenden eines Flözes des Liegendzuges entströmt, auch nicht etwa einem Flöz entstammen kann“. Für die Annahme, daß die gefundene Kohlensäure nicht auf die atmosphärische Luft und auf eine durch ihren Sauerstoff bewirkte Oxydation der Kohle zurückzuführen ist, spricht auch

neben der Tatsache, daß zwischen dem Stickstoffgehalt einerseits und dem Sauerstoff- und Kohlendioxydgehalt andererseits keine Beziehung besteht, die ganze geologische, chemische und physikalische Beschaffenheit der niederschlesischen Steinkohle und die Art ihres Vorkommens. Wenn die Annahme von Werne und Thiel, daß die Kohlensäure von außen eingewandert ist, nun zutrifft, so muß die in Frage stehende niederschlesische Kohle der vier Gruben für CO_2 auch besonders aufnahmefähig sein und das adsorbierte Gas auch lange festhalten können. Aus diesem Grunde wurde eine Reihe von Adsorptionsversuchen angestellt.

IV. Adsorptionsversuche.

Die zerriebene Kohle wurde in ein ca. 1 m langes Glasrohr von 2,5 ccm Durchmesser gebracht. Das Rohr war an dem einen Ende zugeschmolzen und stand mit dem anderen Ende mittels eines Dreiweghahnes mit einer Quecksilberluftpumpe und mit einem Kohlendioxydbehälter in Verbindung, aus dem bei bekannter Temperatur bestimmte Mengen CO_2 unter bekanntem Druck entnommen werden konnten. Mittels der Quecksilberluftpumpe wurde die Kohle längere Zeit bis auf ca. 0,5 mm ausgepumpt, worauf Kohlendioxyd eingelassen wurde, das dann von der Kohle aufgenommen wurde. Die Ergebnisse sind in Tabelle II enthalten.

Tabelle II.

Proben der Kohlen wurden zerkleinert und mit der Quecksilberpumpe bis auf 0,5 mm Quecksilbersäule ausgepumpt. Darauf ließ man die Kohlensäure verschlucken.

1.	Probe	Idaschacht	2a*)	verschl. bei	1	Atm.	Druck	das	2,7fache	des Volumens an CO_2
2.	„	„	2a	„	1⅔	„	„	„	4,5 „	
3.	„	„	2a	„	ca. 2	„	„	„	5,3 „	
4.	„	Sophiegrube	3a	„	1	„	„	„	2,7 „	
5.	„	„	3b	„	1	„	„	„	2,5 „	
6.	„	„	3b	„	1	„	„	„	3 „	
7.	„	„	3b	„	1½	„	„	„	4,4 „	
8.	„	„	3b	„	2	„	„	„	5,8 „	
9.	„	„	3c	„	1	„	„	„	2,8 „	
10.	„	„	3b	„	1	„	„	„	2,6 „	
11.	„	21 (Brannkohle) mit 13,8% Wasser		„	2	„	„	„	1,4 „	

*) Die Zahlen 2a usw. beziehen sich auf die gleichen Proben in Tabelle I.

Die Kohlen vermögen also recht erhebliche Mengen CO_2 zu adsorbieren, und um so mehr, je größer der Druck ist, unter dem das Kohlendioxyd steht, eine Erscheinung, die übrigens nicht nur für diese Kohlen, sondern wohl ganz allgemein gilt, wie das wohlbekannte Verhalten der Holzkohle beweist. Wenn man also mit Werne und Thiel die Annahme macht, daß die Kohlensäure der niederschlesischen Steinkohle juvenilen Ursprungs und von unten her in die Steinkohlen eingewandert ist, die damals wohl „noch nicht die heutigen Eigenschaften besaßen, sondern wohl mehr noch unseren Braunkohlen glichen, d. h. wasserreicher, erdiger und weicher waren, daher also dem Eindringen der Kohlensäure weniger Widerstand entgegensetzten", wenn man diese Annahme macht, so kann man wohl die unter der Erde stetig vor sich gehende Kohlendioxydexhalation erklären. Wenn aber Werne an einer anderen Stelle[1]) die explosionsartigen Gasausbrüche in den niederschlesischen Gruben durch das plötzliche, durch einen Stoß oder Schlag oder dgl. veranlaßte Auslösen des Gases aus einer mit Gas übersättigten Kohle zu erklären sucht, so scheinen dieser Annahme doch wohl Schwierigkeiten im Wege zu stehen.

Bei dem von Werne zum Vergleich herangezogenen, mit Kohlendioxyd übersättigtem Sekt, aus dem bei einer plötzlichen Erschütterung die Kohlensäure im hochaufschießenden Strahle hervorbricht, haben wir es mit einem System zu tun, das, abgesehen von der Heterogenität der Oberfläche, vollständig homogen ist und daher auch bei genügender Reinheit beliebig lange im übersättigten Zustande verharren kann. Eine Auslösung dieser Übersättigung erfolgt normalerweise nur an der heterogenen Oberfläche oder an anderen heterogenen Unstetigkeitsflächen oder schließlich auch durch eine plötzliche Erschütterung. Etwas anders liegen aber die Verhältnisse bei einer mit Gas unter höherem Druck übersättigten Kohle. Die Kohle bildet infolge ihrer vielen Spalten und Risse ein System von sehr großer Oberfläche, so daß wir es in der Hauptsache mit einem heterogenen System zu tun haben. Wie nun die neueren Untersuchungen[2]) über die Adsorption von Gasen durch Holz-

[1]) Werne, Vortrag auf dem XII. Bergmannstage in Breslau 1913, Sonderabdruck.

[2]) Firth, Zeitschr. physik. Chem. 86, 294 (1914).

kohle lehren, wird das Gas in erster Linie auf den Oberflächen kondensiert und wandert dann erst zu einem kleinen Teile in die Kohle hinein, um hier eine feste Lösung zu bilden. Aus dieser festen Lösung entweicht das gelöste Gas aber nur verhältnismäßig langsam, wenn der Außendruck plötzlich vermindert wird. Und ebenso wird das auf der Oberfläche adsorbierte Gas bei plötzlicher Druckverminderung allmählich an die umgebende gasförmige Phase wieder abgegeben. Eine bleibende Übersättigung der festen Kohle bei Druckverminderung an Gas ist aber bisher noch niemals beobachtet worden; vielmehr beginnt die Gasabgabe sofort nach dem Herabsetzen des ursprünglichen Druckes und schreitet bis zum Gleichgewicht fort. Eine plötzliche, gegebenenfalls explosionsartige Auslösung des übersättigten Gases von der Oberfläche oder gar aus dem Innern der Kohle durch Schlag, Stoß usw. ist aber ausgeschlossen und bisher in ähnlichen Fällen, wo die Möglichkeit wenigstens vorlag, auch nicht beobachtet worden. Schließlich ist mir ein Versuch, „daß es bei künstlich unter Druck mit Kohlensäure imprägnierter Holzkohle gelingen würde, durch Erschütterung einen Kohlensäureausbruch nachzuahmen", auch nicht andeutungsweise gelungen.

Wenn also die Wernesche Annahme wohl nur schwerlich zu halten ist, daß wir es in den niederschlesischen Steinkohlenlagern mit einer an CO_2 übersättigten Kohle zu tun haben, die ihre CO_2 nach plötzlichen Erschütterungen explosionsartig abgibt, so scheint eine Ansicht von Thiel annehmbarer zu sein. Nach Thiel befindet sich das Kohlendioxyd in der Kohle unter hohem Druck in Nester eingeschlossen. Sie ist in die Kohle gekommen, als diese noch porös und verhältnismäßig lose war, worauf dann durch Erhöhung des Gebirgsdrucks auch eine Zunahme der Verdichtung des Kohlendioxyds erfolgte. „So befindet sich denn jetzt das Gas örtlich unter einem beträchtlichen Druck und befreit sich explosionsartig aus diesem Zustande, wenn man mit Strecken usw. in Bergwerken in seine Nähe gelangt."

Es erhebt sich nun die wichtige Frage nach der Herkunft dieser so gewaltigen Kohlendioxydmengen! Daß sie nicht durch eine langsame Verbrennung der Kohle durch den Sauerstoff der Luft entstanden ist, wurde oben schon angedeutet.

Gegen diese Annahme spricht ferner die Tatsache, daß die Gruben, welche durch Kohlendioxydausbrüche ausgezeichnet sind, nicht durch ganz Niederschlesien gleichmäßig zerstreut sind, sondern sich nur an der Bruchzone befinden, an der die Kohlengebiete mit porphyrischen Eruptivgesteinen in Berührung gekommen sind. Dafür, daß die kohlendioxydhaltigen Gase aus diesen Eruptivgesteinen stammen, spricht nach Thiel der vulkanische Charakter der niederschlesisch-böhmischen Steinkohlenmulde, ferner die auf die tertiäre Faltungsperiode zurückzuführende Riß- und Sprungbildung, der allgemeine und örtliche Zusammenbang zwischen dem Auftreten der Kohlensäure und der Sprung-, Riß- und Bruchbildung, und schließlich sprechen auch noch die physikalischen Eigenschaften der Kohle und die geologischen Grundlagen für die Einwanderung der Kohlensäure in die Flöze. Thiel hat in einer besonderen Abhandlung[1]) die Entstehungsmöglichkeiten der in den Steinkohlenbergwerken auftretenden verdichteten Kohlensäure gegeneinander abgewogen und kommt zu dem schon erwähnten Schluß, daß das in den vier niederschlesischen Gruben angetroffene Kohlendioxyd hauptsächlich juvenilen Ursprungs ist, also dem Erdinnern entstammt. U. a. lehnt Thiel den Gedanken einer autochthonen Herkunft aus der Kohle selbst ab. Er glaubt nicht, daß die verdichtete Kohlensäure noch von dem Kohlebildungsprozeß selbst herstammt. Im unverdichteten Zustande ist CO_2 ein regelmäßiger Bestandteil der in den Kohlen eingeschlossenen Gase, wie die Analysen von E. von Meyer[2]) und von mir[3]) beweisen. So enthält:

	% CO_2		% CO_2
Zwickauer Kohle . .	0,60—4,00	Saarkohle, frisch .	1,83—8,50
Essener Kohle . . .	2,50—7,50	Waldenburger Kohle	7,2—18,5
Bochumer Kohle, frisch	2,00—5,80	Neuroder Kohle . .	8,8—13,5
Englische Kohle . .	0,23—20,86	Oberschlesische Kohle	8,2—21,8

Unter der bisher stets gemachten, aber, wie wir weiter unten sehen werden, nicht immer zutreffenden Annahme, daß der Kohlungsprozeß nach der Gleichung $C_6H_{10}O_5 + H_2O = 3CH_4 + 3CO_2$ verläuft, führt Thiel als Grund gegen die Annahme einer autochthonen CO_2-Bildung aus: „Wenn die

[1]) Glückauf 50, 251 (1914).
[2]) A. a. O. [3]) Vgl. Tabelle 1.

sich in der Kohle selbst bildende Kohlensäure die Fähigkeit besäße, sich in hohem Grade zu verdichten, so müßte verdichtete Kohlensäure häufiger in Kohlenflözen vorkommen, mindestens ebenso häufig wie Sumpfgas, das obendrein spezifisch leichter und daher flüchtiger ist. . . . Als zweiter Grund gegen die Annahme von der ursprünglichen Bildung der verdichteten Kohlensäure in der Kohle selbst ist anzuführen, daß die verdichtete Kohlensäure in Bergwerken lediglich in der Nachbarschaft von tektonischen Zonen angetroffen worden ist, daß ein Zusammenhang des Gehalts der Kohle an verdichteter Kohlensäure mit tektonischen Vorgängen mithin mehr als bloße Wahrscheinlichkeit für sich hat." Wenngleich die Thielsche Annahme, daß die Kohlensäure aus dem Innern der Erde stammt und durch die Bruchspalte in die Kohle eingewandert ist, vieles für sich hat, so scheint mir doch die Möglichkeit der Herkunft der CO_2 aus dem Kohlebildungsprozeß noch nicht abgelehnt werden zu dürfen. Denn die neueren Untersuchungen von Fr. Bergius[1]) und seinen Mitarbeitern über den Kohlungsvorgang lassen diese Verhältnisse in einem ganz neuen Lichte erscheinen. Wir haben zwischen Vorgängen zu unterscheiden, die sich in der Kohle selbst und in ihrem mehr oder weniger verkohlten Ausgangsmaterial abspielen, und solchen, die zwischen der fertig oder fast fertig gebildeten Kohle und anderen Stoffen, vor allem dem Wasser, eintreten. Wie Versuche von Bergius zeigen, verläuft die Einwirkung hoch erhitzten flüssigen Wassers auf Kohle unter Entwicklung von Kohlendioxyd und von Wasserstoff nach der Gleichung $C + 2H_2O = CO_2 + 2H_2$. Bei mehreren Versuchen, die unter Druck bei 340°—360° ausgeführt wurden, standen die entwickelten CO_2- und H_2-Mengen im Verhältnis 1 : 0,086, 1 : 0,189 usw. Damit ist also die Möglichkeit gegeben, daß sich bei der Einwirkung hoch erhitzten Wassers unter Druck sehr viel Kohlendioxyd neben wenig Wasserstoff bildet. Derartige Verhältnisse können aber einst an der Bruchzone, an der die kohlendioxydreichen Gruben liegen, geherrscht haben. Hier sind heiße Eruptivgesteine mit nasser Kohle in Berührung

[1]) Die Anwendung hoher Drucke bei chemischen Vorgängen und eine Nachbildung des Entstehungsprozesses der Steinkohle, von Friedr. Bergius, Knapp, Halle 1913.

gewesen und können so die Entstehung reichlicher CO_2-Mengen bewirkt haben. Der zugleich entwickelte Wasserstoff muß bei der ziemlich hohen Temperatur mit dem stets vorhandenen Luftsauerstoff verbrannt sein. Diese Verbrennung der Kohle bei höheren Temperaturen durch Wasser setzt nun die Anwesenheit höherer Drucke voraus, da sonst das Wasser verdampfen würde. Demnach kann die Kohlensäure sich auch nur unter höheren Drucken bilden und muß von Anfang an im verdichteten Zustande auftreten, wie wir es auch in Niederschlesien und in den beiden französischen Gruben beobachten. Auch im Gard-Bezirk deutet alles darauf hin, daß hier nasse Kohle mit heißen Eruptivgesteinen in Berührung gewesen ist. Da diese Verbrennungsvorgänge sich also nur unter erhöhtem Druck abspielen können, so ist die Möglichkeit für das Einschließen der gebildeten Gase in der Kohle unter erhöhtem Druck gegeben. Schwerer zu deuten ist aber das Auftreten der kohlendioxydführenden Quellen, die einer weit tieferen Schicht zu entströmen scheinen. Hier müßte man doch wohl mit Thiel auf eine juvenile Entstehungsweise schließen, wenn man nicht annehmen will, daß in größeren Tiefen noch fortwährend Kohle mit überhitztem Wasser reagiert.

Aber es ist für die Entstehung des Kohlendioxyds auch noch eine andere Möglichkeit vorhanden. Sie kann vielleicht noch aus dem Kohlebildungsprozeß selbst stammen. Denn die Zersetzung der Zellulose, des Torfs und anderer Pflanzen verläuft nach den Untersuchungen von Bergius nicht in der früher allgemein angenommenen Weise unter Entwicklung von CO_2 und CH_4, sondern ist in zwei scharf voneinander getrennte Phasen zu zerlegen. Bergius setzte, um von einem definierten Material auszugehen, reine Zellulose oder reinen Torf mit einer größeren Menge Wasser in einem druckfesten Gefäße Temperaturen bis 340° aus und beobachtete unter diesen Versuchsbedingungen eine Verkohlung des Materials nach der Gleichung $4C_6H_{10}O_5 = C_{21}H_{16}O_2 + 3CO_2 + 12H_2O$. Dieser Vorgang, bei dem also nur Kohlendioxyd entsteht, verläuft freiwillig, und zwar auch schon bei tieferen Temperaturen, wenn auch dann sehr viel langsamer. Das bei diesem Vorgange entstehende Produkt mit 84% C entspricht der gewöhnlichen Steinkohle, deren C-Gehalt in dieser Nähe liegt. Damit wäre der stets

vorhandene CO_2-Gehalt der Steinkohlen als etwas Selbstverständliches erklärt. Da dieser Zersetzungsvorgang freiwillig verläuft, so können sich außerordentlich große CO_2-Mengen bilden, und wenn das Kohlendioxyd infolge der Beschaffenheit der Kohle und der umgebenden Gesteinsschichten nicht entweichen kann, so kann sie einen erheblichen Grad der Verdichtung erlangen und zu Erscheinungen Anlaß geben, die wir in Niederschlesien und im Gard-Bezirk beobachten. Neben diesem primären Kohlungsvorgange kann nun noch eine erzwungene Anthrazitbildung einhergehen, wenn nämlich auf das erste Kohlungsprodukt nun eine hohe Pressung einwirkt. Dieser Vorgang verläuft schneller als der erste und entwickelt ein Gas, das hauptsächlich aus Methan besteht, ein Produkt, das bei der primären Reaktion nicht auftrat und das man auch nicht in allen Steinkohlenbergwerken antrifft, wie unsere Analysen lehren. Die Bergiusschen Darlegungen lehren, „daß, wie es heute wohl allgemein angenommene Anschauung der Geologen ist, hohe Temperatur zur Kohlenbildung nicht erforderlich war, sondern daß der Prozeß bei tiefer Temperatur verlaufen konnte und mußte, wenn genügend Zeit vorhanden war".

Vergleicht man die geologischen Beobachtungen mit den Ergebnissen der Versuche von Bergius[1]), so ergibt sich gute Übereinstimmung. „Häufig sieht man in einem Lager, das partiell einer Verwerfung anheimgefallen ist, Fettkohlen am ungepreßten Ende, Magerkohlen und Anthrazit aber dort, wo die Faltungen sind, in absoluter Übereinstimmung mit unseren (Bergius-Billwiller) Experimenten. Auch die Gasbildung hat ihr Analogon. In Lagern von Magerkohle und Anthrazit sind die schlagenden Wetter am häufigsten — unser Experiment ergibt es, denn wo Druck herrschte, bildete sich Magerkohle und gleichzeitig ein methanreiches Gas —, was man in ganz ähnlicher Zusammensetzung in den Bläsern findet." In Anlehnung an die Bergiusschen Versuche glaube ich nun, daß man das niederschlesische Steinkohlenrevier als ein noch nicht fertiges Kohlenlager betrachten kann, bei dem der erste,

[1]) Zeitschr. Elektrochem. 18, 660; 19, 858; Journ. Soc. Chem. Ind. 32, 462.

freiwillig verlaufende Vorgang, der nur CO_2 und H_2O liefert, noch nicht ganz beendet ist. Infolge günstiger lokaler Bedingungen ist dieser Vorgang an der Bruchzone wegen der dort herrschenden höheren Temperatur, die auf den Ausbruch der Eruptivgesteine zurückzuführen ist und gar nicht übermäßig groß gewesen sein braucht, schneller vor sich gegangen und hat so zur Anhäufung größerer Mengen Kohlendioxyd geführt. Diese Kohlensäure hat sich in der infolge des hohen Drucks erweichten Kohle in Nestern angesammelt. Durch die große Pressung, die bei dem Bruche unzweifelhaft auf die Kohlen ausgeübt wurde, trat dann zugleich eine beginnende Verwandlung dieser Kohle in Anthrazit ein, wie sie in den vier in Frage stehenden niederschlesischen Gruben auch beobachtet wird.

Zusammenfassung.

Es wurden die Gase, die sich in mehreren niederschlesischen Steinkohlengruben zum Teil explosionsartig, zum Teil stetig entwickeln, analysiert. Dabei ergab sich, daß der größte Teil dieser Gase aus Kohlendioxyd bestand. Ferner wurden die in den Kohlen dieser Gruben eingeschlossenen Gase ausgekocht und ebenfalls analysiert, wobei sich ein auffallend großer Kohlendioxydgehalt ergab. Zum Vergleich wurden dann noch die Kohlen einer größeren Anzahl ober- und niederschlesischer, sowie anderer Gruben in gleicher Weise untersucht. Hierbei stellte sich heraus, daß die Kohlen dieser nicht von Kohlendioxydausbrüchen heimgesuchten Gruben auch nicht durch einen ungewöhnlich hohen CO_2-Gehalt ausgezeichnet sind.

Zur Erklärung der Kohlensäureausbrüche wurden verschiedene Ansichten besprochen und schließlich wurde auf Grund mehrerer Versuche über den Kohlebildungsprozeß angenommen, daß die Kohlensäure das Reaktionsprodukt der Einwirkung überhitzten Wassers auf Kohle oder das Ergebnis eines noch nicht fertig gebildeten Kohlelagers ist.

Breslau, im Juni 1914.

Über die Einwirkung der Phosphorsäure auf das Di-α-naphtylcarbinol;

von

A. E. Tschitschibabin und O. J. Magidson.

Die vorliegende Arbeit erscheint als Anfang der Reihe von Untersuchungen, die in unserem Laboratorium unternommen sind, und welche den Zweck haben, die Frage nach der Möglichkeit der Darstellung von Naphtalinderivaten mit zweiwertigem Kohlenstoffatom, d. h. in einfachsten Fällen, von Dinaphtylmethylenen aufzuklären, und falls diese Methylenderivate unter gewöhnlichen Bedingungen in eben solchem Grade, wie andere Methylenderivate[1]), unbeständig sind, so beabsichtigten wir, Produkte ihrer Polymerisation, Isomerisation und anderer Umwandlungen zu untersuchen.

Durch eine Isomerisation des Dinaphtylmethylens kann die Bildung des Dinaphtofluorens bei Versuchen von Schmidlin und Massini[2]) erklärt werden. Die genannten Forscher erhielten diese Substanz bei der Reduktion des Di-α-naphtylcarbinols mit Zink und Salzsäure in Eisessiglösung. Diese Reaktion wurde von den Forschern in der Absicht, das Dinaphtylmethan zu erhalten, ausgeführt, doch gelang es ihnen nicht, die Bildung dieses Kohlenwasserstoffs nachzuweisen, und als Hauptprodukt der Reaktion erhielten sie das Dinaphtofluoren.

Gemäß der oben angeführten Erklärungsweise[3]) erfolgt diese Reaktion in folgenden Phasen:

$$(C_{10}H_7)_2CH{-}OH \longrightarrow (C_{10}H_7)_2C \longrightarrow (C_{10}H_6)_2{>}CH_2.$$

[1]) Nef, Ann. Chem. **270**, 267 (1892); **287**, 265 (1895); **298**, 202 (1897) usw.

[2]) Ber. **42**, 2378 (1909).

[3]) Doch kann man diese Erklärung nur schwerlich auf die Bildung der phenylierten Fluorene bei der Abspaltung von Wasser aus entsprechenden Carbinolen, oder bei der Abspaltung von Salzsäure aus Chloriden anwenden [Kliegl, Ber. **38**, 284 (1905); Tschitschibabin u. Korjagin, dies. Journ. [2] **88**, 510 (1913); Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **45**, 766 (1913)]. Es ist aber nicht unmöglich, daß in beiden Fällen die Reaktion nicht auf gleichem Wege verläuft.

Wie unsere Untersuchungen zeigen, erscheint als Hauptprodukt der Reaktion unter den Bedingungen von Schmidlin und Massini doch das Dinaphtylmethan, welches sie aber nicht isolieren konnten. Die Bildung des Dinaphtylfluorens ist als eine Nebenreaktion aufzufassen, die durch die wasserabspaltende Wirkung des Zinkchlorids verursacht wird.

Deswegen untersuchten wir die Einwirkung von wasserentziehenden Mitteln, wie Oxalsäure, Phosphorsäure und Bernsteinsäureanhydrid auf das Dinaphtylcarbinol. Da die Einwirkung der wasserfreien Oxalsäure, außer der Wasserabspaltung, noch Reduktionsprozesse bewirkt, so haben wir nur die Einwirkung der Phosphorsäure näher untersucht.

Bei vorsichtiger Erwärmung des Dinaphtylcarbinols mit wasserfreier Phosphorsäure findet der Austritt eines Moleküls Wasser aus 2 Mol. Dinaphtylcarbinol statt, und es bildet sich der Äther des Dinaphtylcarbinols,

$$(C_{10}H_7)_2CH-O-CH(C_{10}H_7)_2,$$

der vielleicht beim Erwärmen des Dinaphtylcarbinols mit Phosphorsäure immer als das erste Produkt entsteht.

Bei höheren Temperaturen spaltet sich 1 Mol. Wasser aus 1 Mol. Dinaphtylcarbinol ab. Das nach der oben angeführten Erklärung entstandene Dinaphtylmethylen verändert sich unter diesen Bedingungen in zwei Richtungen: 1. es isomerisiert sich zu Dinaphtofluoren und 2. es polymerisiert sich zu einem Kohlenwasserstoff von doppeltem Molekulargewicht, welcher wahrscheinlich das bis jetzt unbekannte Tetranaphtyläthylen ist. Da die Einwirkung der Phosphorsäure auf das Dinaphtylcarbinol eine ziemlich bequeme Darstellungsmethode des Dinaphtofluorens darstellt, so untersuchten wir einige seiner Eigenschaften und stellten einige seiner Derivate dar. Wir verzichten aber jetzt auf die Publikation eines Teiles unserer Untersuchungen, da von A. A. Wanscheidt, wie aus seiner Mitteilung auf dem II. Mendelejeffschen Kongreß in St. Petersburg und aus einem Briefe uns bekannt ist, die Untersuchung der gefärbten Dinaphtofluorenderivate ausgeführt wird.

Experimenteller Teil.

Zur Darstellung des Di-α-naphtylcarbinols dienten uns α-Naphtylmagnesiumbromid und Ameisensäureester.[1]) Anstatt des Ameisensäureäthylesters wendeten wir mehrmals Ameisensäureisoamylester an, wobei die Ausbeuten etwas größer waren und weniger schwankten, als mit dem Äthylester. Bei der Reinigung des Dinaphtylcarbinols durch die Krystallisation fanden wir, daß dieses Carbinol ebenso wie seine Isomeren eine Krystallverbindung mit Benzol gibt. Diese Verbindung scheidet sich als krystallinisches Pulver bei der Abkühlung der heißen Benzollösung des Di-α-naphtylcarbinols aus. Beim Erwärmen in einer zugeschmolzenen Kapillare schmilzt sie zwischen 139°—140°, während sie vor dem Umkrystallisieren aus Benzol den Schmp. 146° hatte. Der Gewichtsverlust beim Erwärmen entsprach einem Gehalt von 1 Mol. Benzol auf 2 Mol. des Carbinols.

0,8896 g verloren bei 80° 0,1062 g oder 11,94%.

$2C_{21}H_{16}O + C_6H_6$. Ber. für Benzol 12,07%.

Die Einwirkung von Zink und Salzsäure auf das Dinaphtylcarbinol in Essigsäurelösung nach Schmidlin und Massini.

10 g des Di-α-naphtylcarbinols wurden in 200 ccm Eisessig gelöst und 5 Stunden lang mit 20 g granuliertem Zink gekocht, wobei sehr langsam tropfenweise konzentrierte Salzsäure zugefügt wurde. Die Lösung wurde heiß abfiltriert, mit Wasser verdünnt und mit Benzol extrahiert. Die Benzollösung wurde mit Wasser und Ätzkali gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und auf dem Wasserbade auf 100 ccm eingeengt. Beim Abkühlen schieden sich ca. 3 g Dinaphtofluoren in Blättchen vom Schmp. 232° aus. Die Mutterlauge wurde auf 15 bis 20 ccm eingedampft und über Nacht stehen gelassen. Am nächsten Tage schieden sich glänzende Krystalle aus, die, abgesaugt, mit Benzol gewaschen und aus heißem Benzol krystallisiert, den Schmp. 277° hatten. Dieser Schmelzpunkt, das Aussehen der Krystalle und ihre geringe Löslichkeit in Alkohol

[1]) Tschitschibabin, dies. Journ. [2] 84, 769 (1911); Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. 43, 152 (1911).

und Äther zeigen, daß diese Substanz das Tetranaphtyläthan[1]) ist. Die Mutterlauge hinterließ nach dem Abdampfen des Benzols eine harzartige Masse, die in konz. Schwefelsäure unlöslich war und mit ihr keine Färbung zeigte, was die Abwesenheit des unveränderten Carbinols beweist. Dieses Harz wurde unter vermindertem Druck destilliert, bis in dem Kolben nur ein kleiner verkohlter Rückstand übrig blieb. Nach dem Umkrystallisieren des glasartigen, fast farblosen Destillates aus heißem Alkohol zeigten die dabei ausgeschiedenen nadelförmigen Krystalle den Schmp. 109°. Eine Mischprobe mit dem reinen Dinaphtylmethan gab keine Schmelzpunkterniedrigung. Die Ausbeute an reinem Dinaphtylmethan betrug 5,2 g. Bei wiederholten Versuchen zeigte sich als Hauptprodukt immer das Dinaphtylmethan, doch nur durch Destillation unter vermindertem Druck konnte es zur Krystallisation gebracht werden. Die Menge des Dinaphtofluorens schwankte bei verschiedenen Versuchen sehr beträchtlich.

Darstellung von Dinaphtylcarbinoläther, $(\alpha\text{-}C_{10}H_7)_2CH—O—CH(\alpha\text{-}C_{10}H_7)_2$.

3 g Dinaphtylcarbinol vom Schmp. 146° wurden mit 5 g krystallinischer Phosphorsäure in einem kleinen Kolben auf dem Ölbade erwärmt und die Temperatur allmählich auf 155° erhöht. Das abgekühlte Produkt wurde 3—4 mal mit Wasser ausgekocht, der Rückstand bei 100° getrocknet und aus heißem Benzol umkrystallisiert. Nach wiederholten Krystallisationen bildete es farblose, schöne Krystalle, die bei 246,5° schmolzen.

I. 0,1477 g gaben 0,4971 g CO_2 und 0,0750 g H_2O.
II. 0,1586 g gaben 0,5329 g CO_2 und 0,0811 g H_2O.

$C_{42}H_{30}O$.	Ber.	C	91,59	H	5,51 %
	Gef. I.	C	91,79	H	5,68 „
	II.	C	91,64	H	5,72 „ .

Der Äther des Dinaphtylcarbinols ist in Chloroform, heißem Benzol gut, in heißem Aceton wenig, in heißem Alkohol und Äther, kaltem Benzol ziemlich löslich, fast unlöslich in Ligroin, Petroleumäther und kaltem Alkohol. Er löst sich in konz. Schwefelsäure mit intensiver blaugrüner Farbe, die der Färbung

[1]) Schmidlin u. Massini, Ber. 42, 2383 (1909).

des Dinaphtylcarbinols gleich ist. Bei der Bearbeitung des Äthers in Eisessiglösung mit der Lösung von Bromwasserstoff in Eisessig bildet sich ein Bromid, das nach seiner Färbung in konz. Schwefelsäure und nach dem Schmelzpunkt der Mischprobe mit dem Dinaphtylbrommethan identisch ist.

Die oben erwähnten Eigenschaften beweisen einwandfrei, daß wir hier den Äther des Dinaphtylcarbinols vor uns haben.

Darstellung des Dinaphtofluorens mittels Bernsteinsäureanhydrid.

10 g Dinaphtylcarbinol und 10 g Bernsteinsäureanhydrid wurden auf einem Metallbade in einem Kolben erwärmt, wobei die Temperatur von 170° auf 190° stieg. Das Produkt wurde zerrieben, ca. 10 mal mit Wasser gekocht, bis die Bernsteinsäure gänzlich entfernt wurde, und bei 100° getrocknet. Nach dem Umkrystallisieren aus heißem Benzol wurden 3,7 g Dinaphtofluoren vom Schmp. 229° erhalten.

Darstellung von Dinaphtofluoren mittels Phosphorsäure.

15 g zerriebenen Dinaphtylcarbinols wurden mit 30 g geschmolzener krystallinischer Phosphorsäure bis zur Bildung einer homogenen gelblichen Masse in einem Rundkolben von 50 ccm Inhalt sorgfältig zusammengemischt. Dann wurde der Kolben auf siedendem Wasserbade unter stetigem Mischen des Inhalts 10 Minuten lang erwärmt, wobei die Masse etwas dicker und allmählich graugelb wird. Dann wurde der Kolben in ein auf 110° erwärmtes Ölbad gebracht und die Temperatur unter stetem Rühren der Reaktionsmasse allmählich erhöht. Bei 130°—135° erstarrte die ganze Masse. Im Laufe von $^3/_4$—1 Stunde wurde die Temperatur auf 175° gebracht und ungefähr eine halbe Stunde lang dabei erhalten. Darauf zeigt eine Probe mit konz. Schwefelsäure schon keine blaugrüne Färbung mehr, ein Zeichen für die vollständige Umwandlung des Dinaphtylcarbinols. Das nach dem Abgießen der Phosphorsäure abgekühlte Produkt wurde zerrieben und mehrmals mit heißem Wasser zur gänzlichen Entfernung der Phosphorsäure behandelt. Nach dem Umkrystallisieren des bei 100° getrockneten Produktes aus heißem Benzol gab es Blättchen des

Dinaphtofluorens vom Schmp. 230°. Aus der eingeengten Mutterlauge schieden sich noch einige Gramm Dinaphtofluoren von demselben Schmelzpunkte aus. Die Ausbeute an Dinaphtofluoren beträgt etwa 60% der Theorie. Durch nochmaliges Umkrystallisieren erhält man reines Dinaphtofluoren vom Schmp. 234°.

Tetranaphtyläthylen, $(C_{10}H_7)_2C{=}C(C_{10}H_7)_2$.

Aus der zum zweiten Male eingeengten Mutterlauge krystallisiert ein feines Pulver von einem beträchtlich höheren Schmelzpunkt. Wie es scheint, ist die Ausbeute an diesem Stoffe desto größer, je höher das Carbinol mit Phosphorsäure erwärmt wird. Das Produkt wurde mehrfach erst aus Benzol, dann aus Toluol und endlich aus einem Gemisch von Chloroform mit Äther umkrystallisiert. Die letztgenannte Krystallisation wurde auf folgende Weise durchgeführt. Zu einer gesättigten Lösung des Kohlenwasserstoffs in Chloroform wurde das gleiche Volum Äther zugefügt, die saure Lösung bis zur Hälfte eingedampft und über Nacht stehen gelassen. In allen Fällen schied sich ein krystallinisches Pulver aus. Beim Erwärmen in offener Kapillare bräunt sich die Substanz bei 280° ohne zu schmelzen. In zugeschmolzener, mit Kohlensäure gefüllter Kapillare sintert die Substanz gegen 280° zusammen, gegen 310° fängt sie an, grün zu werden; bei 315° wird sie stark grün und schmilzt bei 322° zu einer grünen Flüssigkeit. Die erkaltete Schmelze löst sich mit grüner Färbung in Benzol.

I. 0,1563 g gaben 0,5419 g CO_2 und 0,0754 g H_2O.
II. 0,1151 g gaben 0,3886 g CO_2 und 0,0532 g H_2O.

$C_{42}H_{28}$.	Ber.	C 94,74	H 5,26 %	
	Gef. I.	C 94,56	H 5,40	„
	II.	C 94,22	H 5,29	„ .

Kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung.

I. 0,1247 g Substanz in 8,973 g Naphtalin: Depression 0,148°.
II. 0,1358 g Substanz in 9,732 g Naphtalin: Depression 0,148°.
III. 0,1516 g Substanz in 28,235 g Äthylenbromid: Depr. 0,142°.
IV. 0,1961 g Substanz in 34,58 g Bromoform: Depression 0,118°.

Berechnet für $C_{42}H_{28}$. Mol.-Gew. 532.
Gef. I. 657; II. 661; III. 432; IV. 480.

Das zu hohe Molekulargewicht bei Bestimmungen in Naphtalin ist vielleicht durch Bildung von festen Lösungen zu

erklären. Die gefundenen Molekulargewichtszahlen entsprechen aber ziemlich gut den für das Tetranaphtyläthylen berechneten. Die Analyse beweist, daß wir hier zweifellos einen Kohlenwasserstoff haben.

Der Kohlenwasserstoff bildet weiße, feine Krystalle, die in heißem Benzol, Toluol, Chloroform gut, in kaltem Benzol, Toluol, Eisessig schwer und in Äther, Ligroin und Petroleumäther sehr schwer löslich sind. Dieser Kohlenwasserstoff entfärbt in Schwefelkohlenstofflösung Brom auch bei längerem Erwärmen nicht. Bei oftmaligem Umschütteln der Benzollösung im Verlaufe einer Woche mit alkalischer Permanganatlösung schied sich sehr wenig Mangansuperoxyd aus, und aus der Benzollösung konnte man den unveränderten Kohlenwasserstoff fast gänzlich zurück erhalten. Alle oben beschriebenen Eigenschaften stehen mit der von uns aufgestellten Formel im Einklang, weshalb sie hier von uns vorläufig angenommen wird.

Derivate des Dinaphtofluorens.

Durch Oxydation des Dinaphtofluorens in Eisessiglösung nach Schmidlin und Huber[1]) mit Chromsäure, sowie durch Oxydation mit Luftsauerstoff in Acetonlösung bei Gegenwart von alkoholischem Alkali nach Wanscheidt[2]) haben wir das von Schmidlin und Huber beschriebene Dinaphtofluorenon bekommen, welches, aus siedendem Xylol umkrystallisiert, sich in schönen Krystallen von ziegelroter Farbe vom Schmp. 269°—270° ausschied. Schmidlin und Huber gaben einen etwas niedrigeren Schmelzpunkt, nämlich 255°, an.

Di-α-naphtofluorenol. 2 g Dinaphtofluorenon, 10 g Zn-Pulver, 100 ccm Alkohol und 50 ccm starke Ammoniaklösung wurden 3 Stunden lang auf dem Wasserbade unter Rückflußkühlung gekocht, wobei die ganze Zeit ein schwacher Ammoniakstrom eingeleitet wurde. Eine kurze Zeit nach dem Anfang des Siedens fängt die Lösung an, sich zu entfärben. Nach beendetem Erwärmen wurde die Lösung mit Wasser

[1]) Ber. 43, 2833 (1910).

[2]) Sitzungsber. des II. Mendelejeffschen Kongresses in St. Petersburg, Lieferung 9.

verdünnt und das gebildete Dinaphtofluorenol mit heißem Benzol extrahiert. Dann wurde die Benzollösung eingedampft, wobei 1,9 g Substanz vom Schmp. 243°—246° übrig blieb. Nach dem Umkrystallisieren aus heißem Xylol schied sich das Carbinol in weißen Nadeln vom Schmp. 246,5° aus.

Das Dinaphtofluorenol ist in Petroleumäther und Ligroin ganz unlöslich, löst sich sehr schwer in Äther, Alkohol, Aceton und Chloroform, etwas besser in heißem Benzol, noch besser in siedendem Xylol und in heißem Amylacetat. In konz. Schwefelsäure löst es sich mit intensiv grüner Färbung auf.

I. 0,1188 g gaben 0,3876 g CO_2 und 0,0540 g H_2O.
II. 0,1134 g gaben 0,3701 g CO_2 und 0,0518 g H_2O.

$C_{21}H_{14}O$.	Ber.	C	89,33	H	5,00 %
	Gef. I.	C	89,01	H	5,09 „
	II.	C	89,01	H	5,11 „ .

Bei der Einwirkung von Bromwasserstoff auf das Carbinol bildet sich in Übereinstimmung mit Wanscheidt ein gelbes Bromid.

Dinaphtofluorencarbonsäure,

$$(C_{10}H_6)_2\!>\!CH\!-\!COOH\,.$$

Wie Grignard und Curtot[1]) gezeigt hatten, tritt das gewöhnliche Fluoren in Wechselwirkung mit Alkylmagnesiumhalogeniden, wobei ein Wasserstoffatom durch den Rest MgHlg ersetzt wird nach der Gleichung:

$$(C_6H_4)_2\!>\!CH_2 + RMgHlg = (C_6H_4)_2\!>\!CH\!-\!MgHlg + RH\,.$$

Mit Hilfe der dabei entstehenden magnesium-organischen Verbindung konnten die erwähnten Verfasser viele Synthesen durchführen. Das Dinaphtofluoren ist auch fähig, in diese Reaktion einzutreten. Durch Bearbeitung mit dem Äthylmagnesiumbromid und dann mit Kohlendioxyd konnten wir aus dem Dinaphtofluoren die oben genannte Carbonsäure erhalten.

Aus 10 g trockenem Äthylbromid und 2,4 g Magnesium wurde in üblicher Weise die magnesium-organische Verbindung dargestellt. Dann wurde der Äther abdestilliert und zum Rückstand 8 g Dinaphtofluoren und 100 ccm trockenes Xylol

[1]) Compt. rend. 152, 1493 (1912).

zugesetzt. Diese Mischung wurde auf einem Ölbade bei Siedetemperatur des Xylols 5 Stunden lang erwärmt, bis die Bildung von Äthan aufgehört hatte. Dann wurde die Temperatur bis 130° erniedrigt und in die gebildete magnesium-organische Verbindung des Dinaphtofluorens während 3 Stunden Kohlensäure eingeleitet. Dabei schied sich aus der gelben Lösung ein weißer Niederschlag von komplexen Salzen aus. Endlich wurde das Ölbad entfernt und der verschlossene Apparat blieb mit Kohlensäure gefüllt stehen. Am folgenden Tage wurde das komplexe Salz abgesogen, mit trockenem Xylol gewaschen und mit kalter 10 prozent. Salzsäure zersetzt. Die ausgeschiedene Säure wurde abfiltriert, getrocknet und aus heißem Eisessig umkrystallisiert. Dabei schieden sich schneeweiße Nadeln aus, die eine Krystallverbindung von Dinaphtofluorencarbonsäure mit 1 Mol. Essigsäure vorstellen. Die Nadeln sind in Äther ziemlich gut löslich.

0,1176 g gaben 0,3355 g CO_2 und 0,0529 g H_2O.

$C_{22}H_{14}O_2.C_2H_4O_2$.	Ber.	C	77,83	H	4,87 %
	Gef.	C	77,81	H	5,03 „ .

Beim Erwärmen auf 100° im Luftschranke verliert die Verbindung ihre Krystallessigsäure. Die zurückgebliebene Dinaphtofluorencarbonsäure wurde in Äther aufgelöst, die Lösung auf einem Wasserbade bis zur anfangenden Krystallisation eingeengt und dann stehen gelassen. Dabei schied sich die reine Säure in Tafeln aus, die gut in heißem Benzol, Aceton und Äther, schwer in Chloroform löslich sind. In Petroleumäther und Ligroin sind sie unlöslich. Beim Erwärmen in einer Kapillare schmilzt die Säure bei 220°—222° unter Zersetzung in Dinaphtofluoren und Kohlensäure. Die geschmolzene Substanz erstarrt wieder und schmilzt dann bei 233°—234°.

0,1172 g gaben 0,3647 g CO_2 und 0,0493 g H_2O.

$C_{22}H_{14}O_2$.	Ber.	C	85,12	H	4,56 %
	Gef.	C	84,87	H	4,71 „ .

Die Salze der Dinaphtofluorencarbonsäure sind äußerst unbeständig. Beim Lösen der Säure in Alkalien und besonders in der Wärme trübt sich die Lösung sofort infolge der Bildung von Dinaphtofluoren, welches nach folgender Reaktion entsteht:

$$(C_{10}H_6)_2CHCOOK + KOH = (C_{10}H_6)_2CH_2 + K_2CO_3.$$

Eine solche trübe Lösung rötet sich beim Stehen an der Luft infolge der Oxydation und der Bildung von Dinaphtofluorenon. Analoge Eigenschaften haben Wislicenus und Ruthing[1]) bei Fluorencarbonsäure (Diphenylenessigsäure) beobachtet.

Deswegen konnten wir keine Salze dieser Säure im reinen Zustande isolieren. Versuche, das Säurechlorid durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Chloroformlösung unserer Säure und einen Methylester durch Sättigung einer Methylalkohollösung der Säure mit trockenem Chlorwasserstoff zu gewinnen, sind mißlungen. In beiden Fällen zerfällt die Säure in Dinaphtofluoren und Kohlensäure.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Moskau, Laboratorium für organische Chemie der Stadtuniversität.

Beitrag zur Theorie des Additionsvorganges bei ungesättigten Verbindungen;[2])

von

Siegmund Reich.

§ 1. Über den Additionsmechanismus.

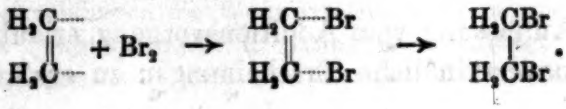
Es wird fast allgemein angenommen, daß die Absättigung der Doppelbindung in der Weise stattfindet, daß sich der Addend direkt an die zwei die Doppelbindung tragenden Atome anlagert unter Sprengung der Doppelbindung.[3]) Ich möchte jedoch eine etwas kompliziertere Vorstellung vom Additionsvorgang vorschlagen.

---

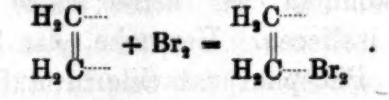
[1]) Ber. 46, 2770 (1913).

[2]) Eine vorläufige Mitteilung der hier entwickelten Ideen ist in den Ber. 46, 3731 (1913) erschienen.

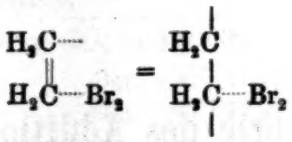
[3]) Thiele [Ann. Chem. 306, 92 (1899)] stellt sich den Additionsvorgang so vor, daß der Addend zuerst die Partialvalenz und dann eine ganze Affinität beansprucht, z. B.:



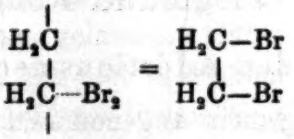
Ich nehme an, daß sich das zu addierende Molekül zunächst molekular an den ungesättigten Körper anlagert, indem sich dabei Restaffinitäten beteiligen, die an den die Doppelbindung tragenden Kohlenstoffatomen existierend angenommen werden müssen. Die folgende Gleichung veranschaulicht dies:



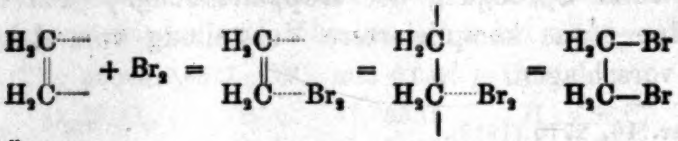
Auf diese Anlagerung folgt Öffnung der Doppelbindung. Man kann sich das so vorstellen, daß durch die Anlagerung des Brommoleküls an eines der ungesättigten Kohlenstoffatome eine Störung im Gleichgewicht der zwischen den Atomen wirkenden Affinitätskräfte eintritt, was Öffnung der Doppelbindung zur Folge hat. Die Gleichung II repräsentiert diese zweite intermediäre Phase bei der Addition:



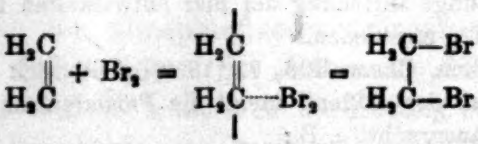
Jetzt lagert sich das Brom an die frei gewordenen Valenzen an, die molekulare Verbindung wandelt sich in eine atomare Verbindung um:



Faßt man die drei Gleichungen in eine einzige zusammen, so erhält man folgendes Schema für den Additionsvorgang:



Oder kürzer:

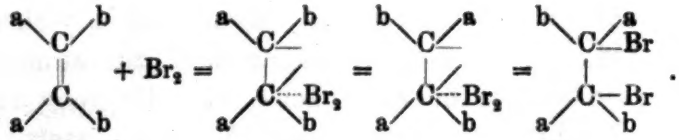


Diese Auffassung vom Additionsvorgang erlaubt verschiedene sonst unverständliche Erscheinungen zu erklären.

§ 2. Transanlagerung.

Nach Öffnung der Doppelbindung tritt in vielen Fällen als nächster Vorgang nicht Umwandlung in eine atomare Verbindung ein, sondern die zwei Äthylenkohlenstoffatome erleiden um die gemeinsame Verbindungsachse eine Drehung um 180°, und dann erst verbindet sich der bloß molekular angelagerte Addend mit den freien Valenzen, wobei natürlich noch eine geringe Verschiebung zweier Radikale an der Oberfläche des einen der beiden Äthylenkohlenstoffatome stattfindet. An der Hand eines Modells wird dies ohne weiteres verständlich.[1])

Der Vorgang kann durch folgende Gleichung ausgedrückt werden:



labile Form

Man hat also in diesem Falle die Erscheinung der „Transanlagerung", welche häufig bei der Addition an die labile Form einer Äthylenverbindung beobachtet wird.

Es ist klar, daß, wenn bei der Addition milde Arbeitsbedingungen eingehalten werden, so daß die Atome nicht zu heftige mechanische Einflüsse erleiden, dann das Molekül auch nach der Öffnung der Doppelbindung in der labilen Form verbleiben kann; die Drehung vollzieht sich nicht und die Addition verläuft dann „normal", d. h. in Cis-Stellung. Tatsächlich beobachtet man manchmal „normale" Addition, besonders wenn Lichteinwirkung und Erwärmung während der Reaktion vermieden werden. Danach ist zu erwarten, daß alle die von Umlagerung begleiteten Additionen „normal" sich vollziehen werden, wenn man die Substanzen im festen Zustande bei möglichst niedriger Temperatur und bei Lichtausschluß der Einwirkung des Addenden, z. B. Brom, aussetzt. Denn im

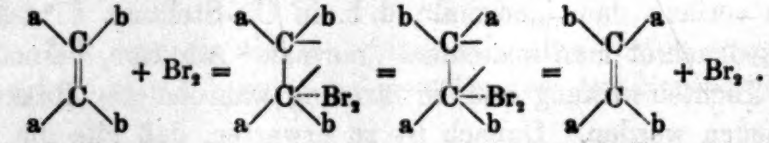
[1]) Wenn man auch hier mit der alten Auffassung der Valenz als gerichtete Einzelkraft auskommt, so ist es doch zweckmäßiger, den gegenwärtigen Betrachtungen die Wernerschen Anschauungen über Affinität und Valenz (Vierteljahrsschr. d. Naturf. Ges. in Zürich **36**, 129 [1891]) zugrunde zu legen.

festen Zustande würden die Moleküle die Umlagerung in die stabile Form wohl nicht erleiden können.

Es kann natürlich auch der Fall eintreten, daß bei einer Addition nur ein Teil der Moleküle nach der Öffnung der Doppelbindung die Umlagerung in die stabile Form erleidet, in welchem Falle man zwei verschiedene Produkte erhalten wird: das Cis- sowie das Transadditionsprodukt. Tatsächlich beobachtet man bei der Addition manchmal die Bildung beider Isomeren.

§ 3. Mechanismus der Umlagerung geometrisch-isomerer Äthylenverbindungen durch chemische Agenzien.

Wie oben auseinandergesetzt, kommt es in vielen Fällen nach der Öffnung der Doppelbindung nicht zur atomaren Anlagerung, sondern es findet zunächst eine Drehung und dann erst eine Absättigung der freien Valenzen statt (Transanlagerung). Es kann nun ein dritter Fall eintreten, nämlich der, daß nach der Drehung der molekular angelagerte Addend sich nun nicht atomar mit den Kohlenstnffatomen verbindet, sondern abgespalten wird unter gleichzeitiger Wiederherstellung der doppelten Bindung. In diesem Falle hat man die häufig beobachtete Erscheinung der Umlagerung von Äthylenverbindungen durch bloße Gegenwart von Brom, Bromwasserstoff usw., deren Wirkung man als katalytische bezeichnet hat. Folgende Gleichung veranschaulicht den Vorgang:



labile Form — stabile Form

Natürlich kann dieser Vorgang neben dem im vorigen Paragraphen behandelten stattfinden; nachdem die Drehung stattgefunden hat, kann also ein Teil der Moleküle den Übergang von dem Zustande der molekularen in denjenigen der atomaren Bindung vollführen, während der andere Teil der Moleküle die Spaltung in den Addenden und in die ungesättigte Verbindung erleiden wird, so daß man als Resultat der Einwirkung von Brom auf die labile Form einer ungesättigten

Verbindung zwei verschiedene Produkte erhalten kann: die stabile Form derselben ungesättigten Verbindung, sowie ein Dibromid, welches das Transadditionsprodukt ist. Auch dies wird durch viele Beobachtungen bestätigt.

Eine Frage taucht hier auf: Warum wird der Addend abgespalten und warum lagert er sich nicht vielmehr atomar an?

Zur Beantwortung dieser Frage muß folgendes bemerkt werden:

Wie thermochemische Messungen ergeben[1]), besitzt von den zwei geometrisch-isomeren Äthylenverbindungen die labile Form größere Verbrennungswärme und sie enthält somit mehr Energie als die stabile Form. Durch Umlagerung in letztere kommt eine größere Sättigung zustande, was ein Freiwerden von Energie zur Folge hat. Die labile Form muß demnach als eine ungesättigtere und somit reaktionsfähigere Verbindung angesehen werden als die stabile Form. Viele in der Literatur vorhandene Tatsachen bestätigen dies. So addieren die labilen Formen viel leichter als die stabilen. Von den beiden m-Nitro-α-bromzimtsäuren addiert nur die labile Form im festen Zuustande Brom.[2]) Auf die Fumar- und Mesakonsäure wirkt Brom bei gewöhnlicher Temperatur nicht, man muß erwärmen, um Additionsprodukte zu erhalten; die labilen Formen aber — die Malein- und Citrakonsäure — verbinden sich schon bei gewöhnlicher Temperatur leicht mit Brom.[3]) Die Bromfumarsäure verbindet sich langsamer mit Brom als die Brommaleinsäure.[4]) Die Additionsgeschwindigkeit des Broms an die Cis-Form des Dichloräthylens ist doppelt so groß als an die Trans-Form.[5])

Durch den Übergang in die stabile Konfiguration wird somit die Äthylenverbindung gesättigter, ihre Neigung, sich mit einem anderen Molekül atomar zu verbinden, wird daher geringer, und deshalb wird das bloß molekular angelagerte Molekül, nach der stattgefundenen Drehung, häufig wieder abgespalten.

---

[1]) W. A. Roth u. R. Stoermer, Ber. 46, 26 (1913); Werner, Stereochemie, S. 215, Jena 1904.

[2]) S. Reich u. S. Koehler, Ber. 46, 3727 (1913).

[3]) Fittig, Ann. Chem. 188, 42 (1877).

[4]) Ann. Chem. 195, 68 (1879).

[5]) W. Herz u. W. Rathmann, Ber. 46, 2588 (1913).

Diese Erscheinung der Umlagerung durch die Gegenwart bestimmter Agenzien wird nur dann stattfinden, wenn die mit den beiden Äthylenkohlenstoffatomen verbundenen Atome oder Radikale von solcher Natur sind, daß durch dieselben die Neigung der Äthylenkohlenstoffatome, sich mit einem vierten Atom zu verbinden, gering geworden ist, was erfahrungsgemäß bei den als elektronegativ bezeichneten Radikalen, wie Brom, Carboxyl usw., der Fall ist; dann also kann ein ebenfalls elektronegatives Molekül, wie Brom, Chlorwasserstoff usw., die Umlagerung hervorrufen. „So wirkt rauchende Bromwasserstoffsäure bei gewöhnlicher Temperatur auf Fumarsäure nicht ein. In der Wärme aber findet Vereinigung zu Brombernsteinsäure statt. Wird aber Maleinsäure mit rauchender Bromwasserstoffsäure bei gewöhnlicher Temperatur übergossen, so löst sie sich rasch auf. Alsbald scheiden sich Krystalle der Fumarsäure ab. Außerdem wurde auch Monobrombernsteinsäure isoliert, welche mit der aus Fumarsäure und Bromwasserstoff erhaltenen identisch ist.“[1])

Diese von Fittig gefundenen Tatsachen erscheinen sonderbar, sie werden aber ohne weiteres verständlich, wenn man sie im Lichte der hier entwickelten Anschauungen betrachtet.

Emil Fischer[2]) hat in seiner Abhandlung über die Waldensche Umkehrung auch den Vorgang der Umlagerungen von Äthylenverbindungen durch chemische Agenzien in den Kreis seiner Betrachtungen gezogen und letztere Erscheinung in derselben Weise gedeutet wie erstere. Im Grunde deckt sich die von mir gegebene Erklärung des Umlagerungsvorganges mit der seinigen. Nur nimmt er eine Verschiebung oder Neuanordnung der Radikale an der Oberfläche der Äthylenkohlenstoffatome an da, wo ich mich der alten Auffassung der Drehung der beiden Äthylenkohlenstoffatome um ihre gemeinsame Verbindungsachse bediene.

Ohne Zweifel verdient die von Emil Fischer vorgeschlagene Auffassung den Vorzug; denn sie erlaubt durch ihre Übertragung auf die bei der Transanlagerung, sowie auf die bei den noch weiter unten zu besprechenden Reaktionen stattfindenden Umlagerungen alle Umlagerungserscheinungen,

---

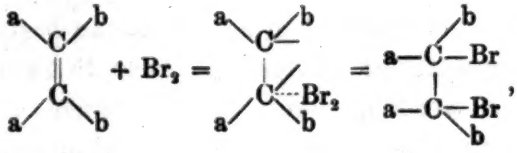
[1]) Fittig, a. a. O. [2]) Ann. Chem. 381, 123 (1911).

welche auf dem Gebiete der ungesättigten Verbindungen vorkommen, mit denjenigen, welche bei der Substitution vor sich gehen, von einheitlichem Gesichtspunkte aus zu betrachten.

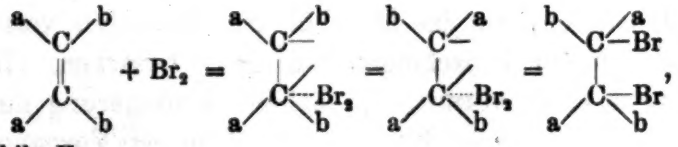
§ 4. Zusammenfassung des in den vorangehenden Paragraphen Behandelten.

Läßt man also auf eine ungesättigte Verbindung ein Reagens einwirken, das zu den Äthylenkohlenstoffatomen eine gewisse Affinität besitzt, so können, je nach der Natur der ungesättigten Verbindung, drei verschiedene Vorgänge stattfinden, die durch die drei folgenden Gleichungen ausgedrückt werden:

I. Cis-Addition.

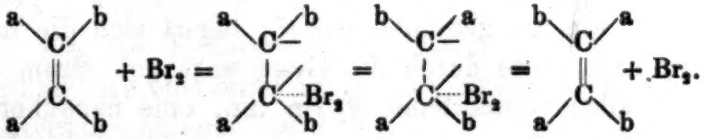


II. Trans-Addition.



labile Form

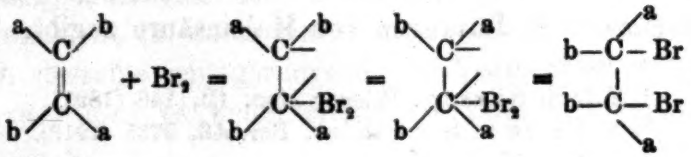
III. Umlagerung.



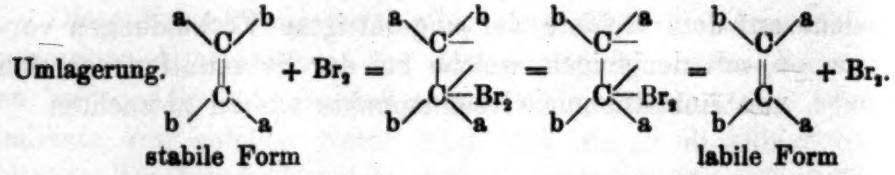
labile Form — stabile Form

Die ungesättigten Verbindungen, bei welchen geometrische Isomerie nicht möglich ist, sowie die stabilen Formen der geometrisch-isomeren Verbindungen addieren unter gewöhnlichen Bedingungen nach Gleichung I, während die labilen Formen nach allen drei Gleichungen mit einem Addenden reagieren können. Unter speziellen Bedingungen jedoch können auch die stabilen Formen nach Gleichung II und III reagieren, also nach den Schemas:

Trans-Addition.



stabile Form



Dies ist der Fall, wenn dem Molekül, während es dem Angriffe eines Addenden ausgesetzt ist, Energie — in Form von Wärme oder Licht — geliefert wird, damit dasselbe, nach Öffnung der doppelten Bindung, in die labile Form übergehen kann.

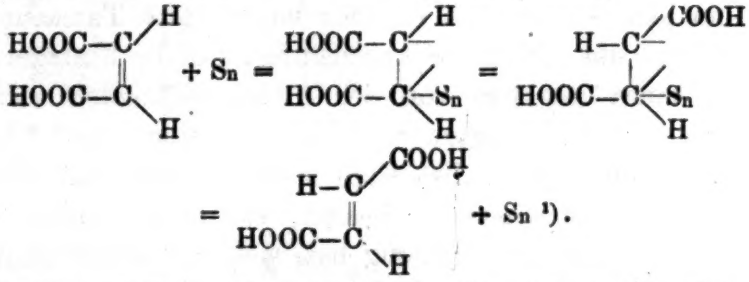
§ 5. Über Skraups Erklärung des Umlagerungsvorganges bei geometrisch-isomeren Körpern.[1])

Dieselbe besteht in der Annahme bestimmter Schwingungen im ungesättigten Molekül. Diese Schwingungen können aber intensiv werden, wenn infolge einer Art Resonanzwirkung Schwingungen, die durch nebenherlaufende chemische Prozesse entstehen, die im Molekül stattfindenden verstärken und dadurch ein Umschlagen um 180° bewirken. Diese Erklärung setzt somit voraus, daß bei der Umlagerung durch die Gegenwart bestimmter Agenzien neben diesem Vorgang eine chemische Reaktion stattfindet. Dies ist jedoch nicht immer der Fall, denn, wie ich gefunden habe[2]), lagert sich die m-Nitro-allo-α-bromzimtsäure durch die Gegenwart von Brom quantitativ in die höher schmelzende Form um, eine nebenherlaufende chemische Reaktion findet also hier nicht statt. Demnach kann die von Skraup gegebene Hypothese vom Umlagerungsmechanismus nicht aufrechterhalten werden.

Was nun die von diesem Forscher gefundenen Erscheinungen betrifft, welche ihm als Stütze für seine Hypothese dienten, so können dieselben mit Hilfe der von mir vorgeschlagenen Anschauung vom Additions- und Umlagerungsmechanismus leicht erklärt werden. Skraup fand nämlich[3]), daß weder Schwefelwasserstoff noch Schwefeldioxyd die Umwandlung von Maleinsäure in Fumarsäure bewirken, wenn man sie einzeln zu Lösungen von Maleinsäure zugibt. Werden sie

[1]) Zd. H. Skraup, Wiener Mon. 12, 146 (1891).
[2]) S. Reich u. S. Koehler, Ber. 46, 3735 (1913).
[3]) Wiener Mon. 12, 108.

dagegen beide zu derselben Lösung hinzugefügt, wobei sie in bekannter Weise miteinander reagieren, so tritt parallel mit dieser Reaktion auch eine Umwandlung der Maleinsäure in Fumarsäure ein. Nach **Skraup** verstärken die durch die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Schwefeldioxyd entstandenen Schwingungen die in der Maleinsäure stattfindenden, wodurch diese zur Umlagerung kommt. Nach meiner Auffassung aber ist der Vorgang folgendermaßen zu deuten: Schwefelwasserstoff und Schwefeldioxyd bewirken einzeln die Umlagerung nicht, weil sie an die Maleinsäure nicht anlagerungsfähig sind, während der durch die Einwirkung der beiden Körper aufeinander gebildete Schwefel, im status nascens, also noch bevor er zu größeren Molekülen polymerisiert ist, sich an die Maleinsäure anlagert und sie in die Fumarsäure umwandelt:



Ebenso wird es sich wohl bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf manche Metallsalze der Maleinsäure, wobei diese in die Fumarsäure übergeht, um eine Wirkung des Metallsulfids im Entstehungszustande handeln.

§ 6. Über die chemischen Umlagerungsmittel.

Als solche kommen hauptsächlich in Betracht: die Halogene, die Halogenwasserstoffsäuren und die salpetrige Säure. Nicht alle diese Substanzen vermögen aber eine bestimmte labile Verbindung umzulagern. Soweit ich die Tatsachen kenne, gibt es für jeden umlagerungsfähigen Körper nur ein oder höchstens zwei oder drei chemische Agenzien, die jenen umzulagern vermögen. Es scheint mir nun, daß dies seinen Grund darin hat, daß jedes die Umlagerung bewirkende Reaktiv, bei bestimmt gewählten Raktionsbedingungen, in einem bestimmten Affinitätsverhältnis zu der durch dasselbe umlagerungsfähigen Verbindung stehen muß. Und zwar darf es weder allzugroße, noch allzugeringe

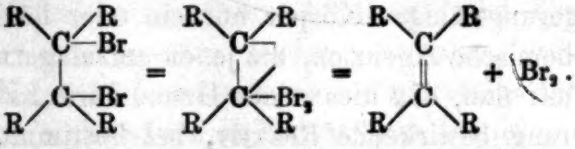
[1]) $n < 8$.

Neigung zur Anlagerung an die doppelte Bindung haben. Im ersteren Falle wird die primär gebildete molekulare Verbindung in eine atomare Verbindung übergehen, im letzteren Falle aber wird es zur Bildung des molekularen Anlagerungsproduktes überhaupt nicht kommen können und es wird gar kein Vorgang stattfinden. Nur wenn der Addend mäßige Affinität zur ungesättigten Verbindung besitzt, wird sich die molekulare Verbindung zwar bilden, nach der vollzogenen Drehung aber wird sie wieder in die Komponenten zerfallen, weil durch den Übergang in den stabilen Zustand die Verbindung gesättigter geworden und dadurch ihre Neigung, den Addenden atomar zu binden, noch geringer geworden ist.

Eine systematische Untersuchung aller Umlagerungsmittel von dem entwickelten Gesichtspunkte aus erscheint notwendig.[1]) Ich kann jedoch hier eine von mir beobachtete Tatsache mitteilen, welche die dargelegte Anschauung, daß die Umlagerungsfähigkeit eines Reaktivs von der Additionsfähigkeit abhängt, welche es zur ungesättigten Verbindung besitzt, bestätigt. So fand ich, daß Chlor, welches wohl ziemlich große Affinität zur m-Nitro-allo-α-bromzimtsäure besitzt, von dieser addiert wird. Brom, das nur mäßige Neigung hat, sich mit dieser Säure zu verbinden[2]), lagert dieselbe in Lösung quantitativ in die höher schmelzende Form um. Während Jod und die Halogenwasserstoffsäuren, welche gar keine Neigung zur Verbindung mit der Säure besitzen, diese auch nicht umzulagern vermögen.

§ 7. Über den Mechanismus der Abspaltung von Halogen, Halogenwasserstoff usw.

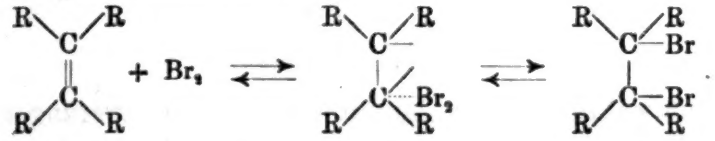
Ich nehme an, daß der Mechanismus der Abspaltung ein dem der Addition entgegengesetzter Vorgang ist und deshalb durch die folgende Gleichung ausgedrückt werden muß:



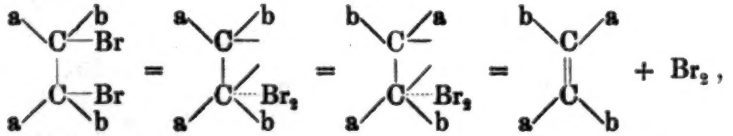
[1]) Ich beabsichtige, dieselbe in kurzem zu beginnen.

[2]) Durch mehrtägige Einwirkung von Bromdämpfen auf die feste Säure erhält man zwar das Additionsprodukt, welches aber sehr wenig beständig ist, denn beim Erhitzen desselben bis zum Schmelzen werden die zwei Bromatome wieder abgespalten.

Diese Auffassung stimmt auch mit den Resultaten der Untersuchungen, welche dartun, daß es sich bei der Addition an eine ungesättigte Verbindung um ein Gleichgewicht handelt[1]), daß somit bei der Addition ein dieser entgegengesetzt laufender Vorgang stattfindet, was infolgedessen die Annahme berechtigt, daß auch die Wiederabspaltung unter dem Einflusse von physikalischen oder chemischen Reagenzien ein Vorgang ist, der durch dieselben intermediären Phasen hindurch verläuft, wie derjenige der Addition, aber in entgegengesetztem Sinne. Die folgende Gleichung stellt sowohl den Additions- als auch den Abspaltungsmechanismus dar:

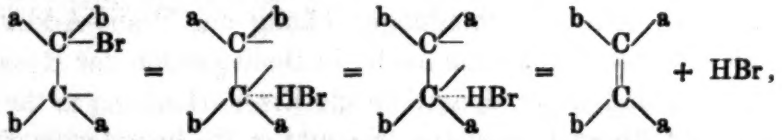


Auch bei der Abspaltung kann nach der Öffnung der Doppelbindung eine Umlagerung stattfinden nach folgendem Schema:



Cis-Additionsprodukt — stabile Form

wobei man die stabile Form erhalten wird. Oder es kann als Reaktionsprodukt die labile Form entstehen:



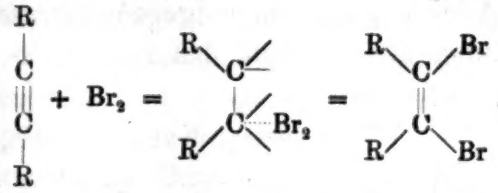
wenn nämlich während der Reaktion dem Molekül Energie hinzugefügt wird. Tatsächlich beobachtet man bei der Abspaltung, je nach der Natur der Reaktion und je nach den innegehaltenen Reaktionsbedingungen, die Bildung der labilen oder der stabilen Form oder auch beider Isomeren nebeneinander.[2])

[1]) H. Bauer, dies. Journ. [2] 72, 201 (1905); Ber. 40, 918 (1907); W. Herz u. B. Mylius, Ber. 39, 3816 (1906).

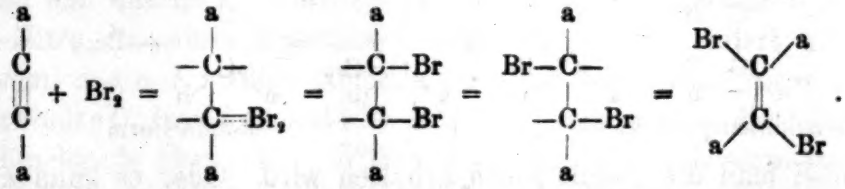
[2]) In einem späteren ausführlicherem Aufsatz, der an einer anderen Stelle erscheinen wird, werde ich noch eingehender die bei der Abspaltung obwaltenden komplizierten Verhältnisse besprechen.

§ 8. Über den Mechanismus der Addition an die dreifache Bindung.

Bei dieser Addition nehme ich denselben Mechanismus wie bei derjenigen an die doppelte Bindung an: also zunächst findet molekulare Anlagerung statt, was Öffnung der dreifachen Bindung zur Folge hat, und dann erst erfolgt atomare Anlagerung. Folgende Gleichung stellt den Vorgang dar:



Auch während dieser Addition können Umlagerungen stattfinden. Denn im Momente, wo die atomare Anlagerung bereits erfolgt ist, aber noch nicht die Wiederherstellung der doppelten Bindung, kann eine Drehung stattfinden, wie es die folgende Gleichung zeigt:



So wird es verständlich, warum bei der Umwandlung von Acetylen- in Äthylenverbindungen häufig das Trans-Additionsprodukt erhalten wird, wenn auch die Bedingungen der Reaktion solche sind, daß unter denselben die Cis-Verbindung in ihr Isomeres nicht übergehen kann. So gibt z. B. Acetylendicarbonsäure mit Bromwasserstoffsäure Bromfumarsäure unter Bedingungen, unter denen sich Brommaleinsäure nicht in Bromfumarsäure umwandelt.

Genf, Organisches Laboratorium der Universität.

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

128. Über Aminoalkylcrotonsäurenitrile und Monoalkylacetessigsäurenitrile;

von

Ernst Mohr.

Theoretischer Teil.

Wie **E. v. Meyer** mit seinen Schülern[1]) gezeigt hat, reagiert Natrium mit Acetonitril in ätherischer oder benzolischer Lösung unter Bildung von Methan, Cyannatrium und Diacetonitrilnatrium:

[I] $3CH_3.CN + 2Na = CH_4 + NaCN + CH_2.C(=N.Na).CH_2.CN$.

Letzteres liefert mit Wasser Diacetonitril, für welches man, ebenso wie für seine Natriumverbindung, zwei tautomere Konstitutionsformeln in Betracht ziehen kann: die des Imidobuttersäurenitrils [II] und die des Aminocrotonsäurenitrils [III][2]):

[II] $CH_3.C(=NH).CH_2.CN$; [III] $CH_3.C(-NH_2):CH.CN$.

Analog reagieren viele andere, ähnlich gebaute Nitrile, ja sogar auch Gemische verschiedener Nitrile.

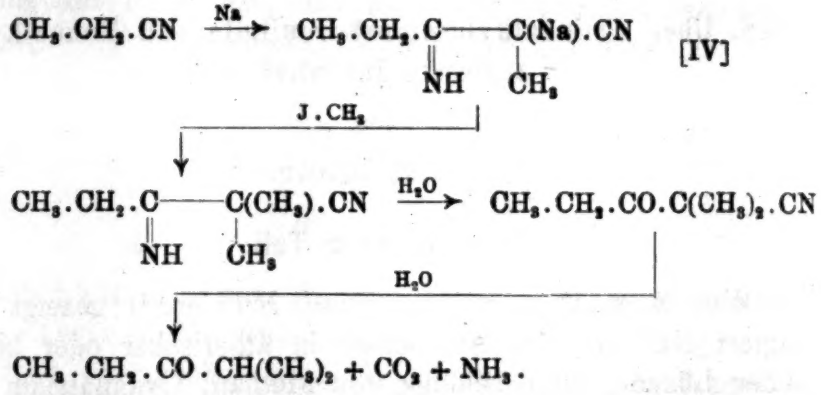
Hanriot und Bouveault[3]) untersuchten die Einwirkung von Halogenalkylen auf das aus Propionitril und Natrium entstehende Gemisch von Natriumsalzen. Durch schrittweis immer weiter getriebene Verseifung gewannen sie aus den Reaktions-

[1]) R. Holtzwart, dies. Journ. [2] **39**, 230 (1889); vgl. auch die Literaturzusammenstellung bei E. v. Meyer, dies. Journ. [2] **52**, 81 (1895).

[2]) E. v. Meyer, dies. Journ. [2] **78**, 497 (1908).

[3]) Hanriot u. Bouveault, Bull. soc. chim. [3] **1**, 170, 548 (1889); Compt. rend. **108**, 1171 (1889); Bouveault, Compt. rend. **111**, 572 (1890); Bull. soc. chim. [3] **4**, 635, 642 (1890). Vgl. hierzu E. v. Meyer, dies. Journ. [2] **39**, 544 (1889).

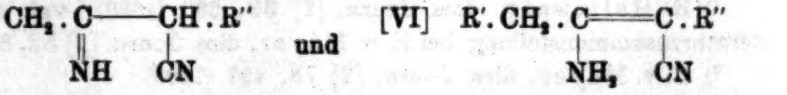
produkten alkylierte β-Ketonsäurenitrile und schließlich Ketone. Die erste unzutreffende Deutung ihrer Versuchsergebnisse verließen die genannten Autoren bald darauf und formulierten den Reaktionsverlauf in folgender Weise, indem sie für die ersten Phasen die E. v. Meyerschen Formeln fast unverändert akzeptierten:



Aus diesen Versuchen folgt, daß bei der Alkylierung das Alkyl, ähnlich wie bei den Synthesen mit Acetessigester und Aminocrotonsäureester[1]), an das der Cyangruppe benachbarte Kohlenstoffatom tritt. Der Nachweis dieser Tatsache kann heutzutage, wie in einer späteren Mitteilung gezeigt werden soll, bequemer und sicherer aus Beobachtungen in der Pyrazolreihe abgeleitet werden.

Das Natriumatom im Dipropionitrilnatrium, das bei der Umsetzung mit Jodmethyl gegen Methyl ausgetauscht wird, sitzt nach den heute geltenden Anschauungen wohl nicht am Kohlenstoff, wie in der oben angeführten Hanriot-Bouveaultschen Formel [IV], sondern wahrscheinlicher am Stickstoffatom der Imido- (bzw. Amido-)gruppe (vgl. [I] und E. v. Meyer, a. a. O. und die analogen Verhältnisse beim Acetessig- und Malonester).

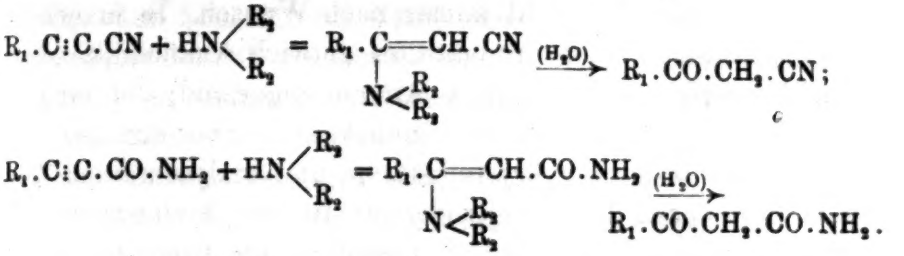
Von den beiden tautomeren Formeln (II) und (III) des Acetodinitrils und seiner Homologen



verdienen wohl die Aminocrotonsäurenitrilformeln [III] und

[1]) Conrad u. Epstein, Ber. 20, 3055 (1887).

[VI] mit Rücksicht auf die folgenden von Moureu und Lazennec[1]) untersuchten Reaktionen den Vorzug:



Bouveault[2]) hat gegen die Aminocrotonsäurenitrilformeln zwar einige Argumente vorgebracht; sie haben aber keine genügende Beweiskraft. Das Acetodinitril existiert in zwei isomeren Formen[3]); es steht aber wohl noch nicht ganz fest, ob es sich hier um Desmotropisomere im Sinne der Formeln [II] und [III] oder um Stereoisomere, wie bei der Fumar- und Maleinsäure, oder um dimorphe Modifikationen handelt.

Vor längerer Zeit begann ich im Einverständnis mit Herrn E. v. Meyer die Untersuchung der Produkte, die aus Diacetonitrilnatrium und den Halogenalkylen der Methyl-, Äthyl-, Normalpropyl-, Allyl- und Benzylreihe entstehen. An diesen Versuchen beteiligten sich die Herren L. Kraft (Dissertation, Heidelberg 1902), E. Marx, G. Warnecke und W. Schenke (Dissertationen, Heidelberg 1903), L. Schmidt (Dissertation, Heidelberg 1904) und F. Meyer (Dissertation, Heidelberg 1908); ihr Anteil ergibt sich aus den Hinweisen im experimentellen Teil. Die teilweise noch etwas lückenhaften Versuchsreihen kann ich infolge Krankheit leider nicht vervollständigen.

Die Einwirkung der Halogenalkyle auf Diacetonitrilnatrium:

wurde nach mehreren verschiedenen Methoden durchgeführt; ein Vergleich der letzteren findet sich bei den Versuchen mit Benzylchlorid. Obwohl für Feuchtigkeitsausschluß immer mög-

[1]) Moureu u. Lazennec, Compt. rend. **143**, 553 (1906); **144**, 491, 806 (1907); Chem. Centr. **1906**, II, S. 1842; **1907**, I, S. 1402; II, S. 37.

[2]) L. Bouveault, Compt. rend. **111**, 572 (1890); Bull. soc. chim. [3] **4**, 635, 642 (1890).

[3]) E. v. Meyer, dies. Journ. [2] **52**, 84 (1895).

lichst gesorgt wurde (Chlorcalciumverschluß am Rückflußkühler; Äther und Benzol immer mit Natrium getrocknet), verlief dennoch die Reaktion nicht immer nach Wunsch. In manchen Fällen entstanden Nebenprodukte, es entwich Ammoniak, oder es kondensierte sich im Kühler Ammoniumcyanid; der Grund dieser Nebenreaktionen ist noch unbekannt. Das einzige, auf diesem Wege bisher im krystallisierten und analysenreinen Zustande gewonnene Diacetonitrilderivat ist das Aminomethylcrotonsäurenitril [VII]; es ist zweifellos identisch mit dem „Acetopropiodinitril", welches O. Probst[1]) bei der Einwirkung von Natrium auf ein äquimolekulares Gemisch von Aceto- und Propionitril neben Diacetonitril [III] und Dipropionitril [VIII] erhielt[2]):

[VII] $CH_3.C(NH_2)=C(CN).CH_3$; [VIII] $CH_3.CH_2.C(NH_2)=C(CN).CH_3$.

Die übrigen Aminoalkylcrotonsäurenitrile scheinen viel weniger leicht zu krystallisieren; sie wurden nur in Form dunkelgefärbter, flüssiger Rohprodukte isoliert, die ohne weitere Reinigung zu Monoalkylacetessigsäurenitrilen (α-Cyanketonen) verseift wurden. Diese Verseifung[3]):

[IX] $CH_3.C(NH_2)=C(CN).Alk. + H_2O = CH_3.CO.CH(Alk.).CN + NH_3$,

verläuft genau so wie der Übergang vom Aminocrotonsäureester zum Acetessigester:

$$CH_3.C(NH_2):CH.CO_2C_2H_5 + H_2O = CH_3.CO.CH_2.CO_2C_2H_5 + NH_3$$

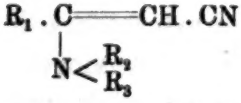
---

[1]) O. Probst, Dissertation, Leipzig 1894; E. v. Meyer, dies. Journ. [2] 52, 104 (1895).

[2]) Im Richterschen Lexikon der Kohlenstoffverbindungen (3. Aufl., 1910, 1. Band, S. 233) wird unter $C_5H_8N_2$ als 13. Isomeres das Aminomethylcrotonsäurenitril, $CH_3.C(NH_2):C(CH_3).CN$, und als 14. Isomeres das Imidobutancarbonsäurenitril, $CH_3.C(NH).CH(CH_3).CN$, angeführt. Es handelt sich in beiden Fällen um eine und dieselbe Substanz, deren Konstitution bis jetzt durch beide Formeln gleich gut dargestellt wird. Die Literaturnachweise des 13. und 14. Isomeren sind also unter einer gemeinsamen Überschrift, die beide Formeln berücksichtigt, zu vereinigen.

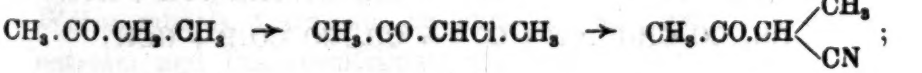
[3]) Vgl. dies. Journ. [2] 75, 550 (1907); neuere Versuche über solche Verseifungen s. bei E. v. Meyer, dies. Journ. [2] 90, 29 (1914).

und wurde fast immer in der Weise ausgeführt, daß das betreffende Aminoalkylcrotonsäurenitril mit verdünnter Schwefelsäure oder konzentrierter Salzsäure kurze Zeit bei Zimmertemperatur oder 0° geschüttelt wurde [Moureu und Lazennec (a. a. O.) verwenden hierzu Oxalsäure]. Bei diesen Versuchen wurden öfters sehr schwer lösliche und wahrscheinlich recht hochmolekulare Nebenprodukte von unbekannter Konstitution beobachtet. Sie entstehen vermutlich entweder durch Einwirkung unveränderten Aminoalkylcrotonsäurenitrils auf Monoalkylacetessigsäurenitril, mit anderen Worten: infolge unvollständiger Verseifung, oder infolge unvollständiger Alkylierung. Nach Moureu und Lazennac (a. a. O.) sind Nitrile von der Formel



gegen wäßrige und alkoholische Alkalilaugen sehr beständig. Die hier untersuchten Aminoalkylcrotonsäurenitrile, z. B. das Aminomethylcrotonsäurenitril [VII], spalten jedoch beim Kochen mit verdünnter, wäßriger Kalilauge leicht Ammoniak ab. Für die Darstellung der Alkylacetessigsäurenitrile empfiehlt sich diese Methode jedoch nicht, da das primär entstehende Cyanketon durch die Lauge zum Teil weiter verändert wird.

Die auf diesem Wege gewonnenen Monoalkylacetessigsäurenitrile oder α-Cyanketone können anscheinend nur durch mehrmalige, verlustbringende Fraktionierung im Vakuum analysenrein gewonnen werden; indessen sind die nur einmal im Vakuum fraktionierten Rohprodukte für alle präparativen Zwecke rein genug. Von den hier beschriebenen α-Cyanketonen war das Methylacetessigsäurenitril auf anderem Wege[1]) bereits dargestellt:



die so gewonnenen Substanzproben waren aber nicht sehr rein, wie die Siedepunktsangaben, die Eigenschaften des mit Phenyl-

[1]) Vladesco, Bull. soc. chim. [3] **6**, 814 (1891); Ber. **25**, R., 165 (1893); L. Henry, Bull. Acad. roy. Belg. **1900**, S. 57; Chem. Centr. **1900**, I, S. 1123; L. van Reymenant, Bull. Acad. roy. Belg. **1900**, S. 724; Chem. Centr. **1901**, I, S. 96.

hydrazin gewonnenen 1-Phenyl-3,4-dimethyl-5-aminopyrazols (vgl. eine spätere Mitteilung) usw. zeigen. Die α-Alkylacetessigsäurenitrile sind farblose oder schwach gelblich gefärbte, im Vakuum unzersetzt destillierbare Flüssigkeiten, die im Gegensatz zum Cyanaceton, $CH_3.CO.CH_2.CN$, keine Neigung zur Polymerisation zeigen; der Geruch (namentlich der niederen Homologen) erinnert an den der Brenztraubensäure. Daß diese Monoalkylacetessigsäurenitrile Enolcharakter zeigen, wie die Monoalkylacetessigester (d. h.: Löslichkeit unter Salzbildung in Alkalilaugen, Ausfällung aus alkalischer Lösung mit Säuren, Wasserstoffentwicklung mit metallischem Natrium), war bereits bekannt. Mit wäßrigem oder alkoholischem Ammoniak regeneriert das Methylacetessigsäurenitril leicht und glatt das schön krystallisierende Aminomethylcrotonsäurenitril (Umkehrung des Vorganges Gleichung [IX]; Analogon der Bildung des Aminocrotonsäureesters aus Ammoniak und Acetessigester). Einige Versuche, Methylacetessigsäurenitril mit Diäthylamin oder Piperidin nach dem Schema

$$CH_3.CO.CH(CH_3).CN + HN(C_2H_5)_2 = H_2O + \begin{matrix} CH_3.C & = & C.CH_3 \\ | & & | \\ N(C_2H_5)_2 & & CN \end{matrix}$$

zu kondensieren, waren bisher erfolglos. Durch kochende Säuren und Alkalilaugen werden die α-Cyanketone bekanntlich ganz ähnlich gespalten, wie die Acetessigester (Keton- und Säurespaltung); jedoch haben diese Reaktionen hier nur für die Konstitutionsbestimmung Wert, aber nicht für präparative Zwecke. Interessant wäre die Aufklärung einer anderen Spaltung; bei der Hydrolyse der Cyanketone findet man oft Blausäure, die wahrscheinlich je nach den Umständen nach einer der folgenden Gleichungen[1]) entsteht:

$$CH_3.CO.CH(R).CN + H_2O = CH_3.CO.CH(R).OH + HCN,$$
$$CH_3.CO.CH(R).CN + O = CH_3.CO.CO.R + HCN.$$

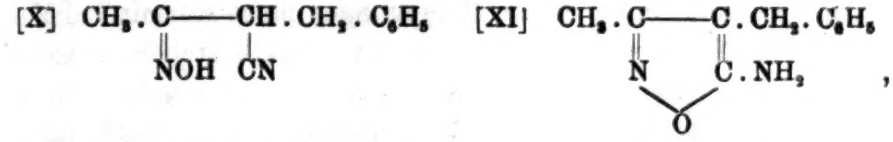
Die anscheinend ziemlich lockere Bindung der Cyangruppe in den α-Cyanketonen ist bemerkenswert. Leider ist es aber

---

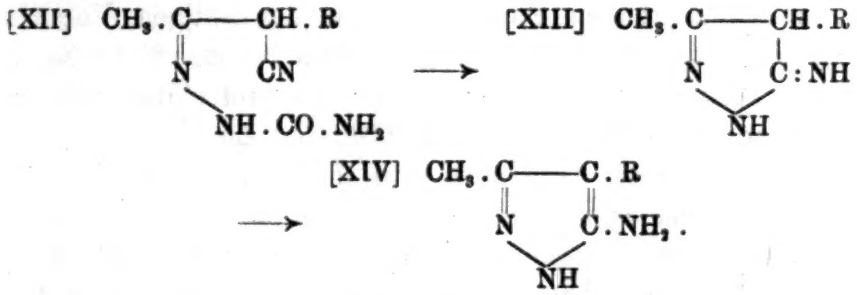
[1]) Betr. der zweiten Gleichung (Oxydation zu einem Diketon) vgl. Bouveault, Bull. soc. chim. [3] 4, 635—641 (1890); bei der Hydrolyse könnte sie vielleicht mit einer gleichzeitig verlaufenden Reduktion gekoppelt sein.

bisher noch nicht gelungen, diese Blausäureabspaltung zu einer einigermaßen glatt verlaufenden Reaktion auszugestalten.

Zur Charakterisierung der hier beschriebenen α-Cyanketone eignen sich gut die Semicarbazone [XII] und die aus den leicht veränderlichen Phenylhydrazonen durch Umlagerung sehr glatt entstehenden Aminopyrazole (vgl. spätere Mitteilung). Ob das aus Benzylacetessigsäurenitril und Hydroxylamin entstehende Produkt das Oxim [X] oder ein Isoxazolderivat (etwa [XI]) ist, ist noch nicht untersucht:

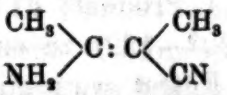


ebenso wenig die Frage, ob und unter welchen Bedingungen die Semicarbazone [XII] in Pyrazolderivate ([XIII] und [XIV]) umgelagert werden[1]):

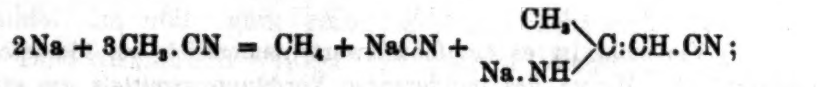


Experimenteller Teil.

Aminomethylcrotonsäurenitril (Diss. Marx),



Zunächst werden 3 Moleküle Acetonitril in der bekannten Weise mittels 2 Atomen Natrium in das Gemisch von Cyannatrium und Diacetonitrilnatrium verwandelt:



dann wird dieses Salzgemisch aus Gründen der Sparsamkeit

[1]) Vgl. z. B. Thiele u. Stange, Ann. Chem. 283, 8 (1894); E. v. Meyer, dies. Journ. [2] 90, 8 (1914).

mit nur einem Molekül Jodmethyl umgesetzt. Die Versuche zeigen, daß Cyannatrium mit dem Halogenalkyl offenbar viel langsamer reagiert, als Diacetonitrilnatrium. 4,0 Grammatomgewichte Natrium (92 g) werden in Bandform in 1200 g natriumtrockenes Benzol[1]) eingepreßt. Wenn die hierbei auftretende, geringe Wasserstoffentwicklung beendigt ist (1—$1^1/_2$ Stunde), werden in den mit Eiswasser gut gekühlten Kolbeninhalt durch den Rückflußkühler 6,0 Mole über Phosphorpentoxyd destilliertes Acetonitril (246 g) in kleinen Portionen eingetragen. Die Reaktion verläuft unter diesen Bedingungen nicht stürmisch. Man läßt über Nacht unter Chlorcalciumverschluß stehen, erwärmt dann den Kolbeninhalt im Wasserbad zum gelinden Sieden und gibt, wenn noch kleine Reste unveränderten Natriums zu sehen sind, noch etwas Acetonitril dazu. Nach weiterem, 30 bis 40 Minuten langem Erwärmen trägt man etwas mehr als 2,0 Mol Jodmethyl (289 g statt 284 g) im Lauf von etwa $^3/_4$ Stunden in kleinen Portionen unter der nötigen Vorsicht ein[2]), denn das sehr feinkörnige, gelblichweiße Natriumsalz reagiert recht energisch. Man läßt wiederum einige Stunden lang unter gelegentlichem Umschütteln bei Zimmertemperatur stehen und erwärmt dann noch etwa $1^1/_2$ Stunde zum gelinden Sieden. Hierbei entweicht etwas Ammoniak; manchmal sublimiert auch etwas Ammoniumcyanid in den Kühler. Die gelbrote bis rotbraune benzolische Lösung wird noch etwa 55° warm vom Natriumjodid und -cyanid abgenutscht. Das Filtrat scheidet beim Erkalten Aminomethylcrotonsäurenitril in Nadeln ab, die abfiltriert, zuerst auf Ton und dann im Vakuumexsiccator grtrocknet werden (1. Produkt; 31,32 g; wird bei 117° weich und schmilzt bei 120°—122° zu einer hellbraunen Flüssigkeit). Das benzolische Filtrat wird mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet und im Wasserbad bei möglichst niedrigem Druck eingedampft (2. Produkt; 83,5 g; braune Krystallmasse). Das oben erwähnte Jod- und Cyannatrium-

[1]) Vielleicht ist es empfehlenswert (namentlich bei kleineren Versuchen), die Menge des indifferenten Verdünnungsmittels um etwa ein Drittel zu vermindern. Natürlich muß dann die Reaktion entsprechend vorsichtiger geleitet werden.

[2]) Vielleicht wird ein etwas größerer Überschuß an Jodmethyl von Vorteil sein.

gemisch wird in Wasser gelöst und mehrere Male mit Äther ausgeschüttelt. Beim Abdestillieren des Äthers aus der mit Glaubersalz getrockneten Lösung hinterbleibt ein braunes Öl, das nach kurzer Zeit einen Krystallbrei abscheidet (3. Produkt; 56,8 g). Gesamtrohausbeute 89% der theoretischen.

Auch in absolut ätherischer Lösung verläuft die Reaktion sehr glatt (30 g Acetonitril, 11,2 g Natrium, 120 g Äther, 35 g Jodmethyl). Nach dem Abdestillieren des Äthers hinterbleibt ein gelbliches Öl, welches im Exsiccator vollständig zu feinen Nadeln vom Schmelzpunkt 115°—116° erstarrt. Ausbeute: 16,5 g = 70% der theoretischen Menge.

Zur Analyse wurde das rohe Aminomethylcrotonsäurenitril entweder aus siedendem Chloroform oder Benzol umkrystallisiert (Analyse Nr. 3) oder im Vakuum destilliert (Analyse Nr. 1, 4, 6, 7, 8) oder nach der Vakuumdestillation nochmals aus Chloroform umkrystallisiert (Analyse Nr. 2, 5).

1. 0,1051 g gaben 0,2398 g CO_2 und 0,0820 g H_2O.
2. 0,1660 g gaben 0,3790 g CO_2 und 0,1300 g H_2O.
3. 0,1222 g gaben 30,8 ccm N bei 16° und 750 mm.
4. 0,2130 g gaben 53,2 ccm N bei 15° und 762 mm.
5. 0,1738 g gaben 45,0 ccm N bei 24° und 760 mm.
6. 0,1524 g gaben 39,30 ccm N bei 17,0° und 749,2 mm.
7. 0,1521 g gaben 39,15 ccm N bei 19,0° und 757,0 mm.
8. 0,1584 g gaben 40,8 ccm N bei 19,2° und 754,9 mm.

Gef.[1]) ($C_5H_8N_2$) f. C (62,45) —0,22; —0,18; f. H (8,39) +0,34; +0,37; f. N (29,16) —0,31; +0,03; —0,27; +0,19; +0,16; +0,07.

Aminomethylcrotonsäurenitril bildet weiße Nadeln, schiefwinklige Blättchen oder kurze Prismen vom Schmp. 122° bis 125° [das von O. Probst aus Aceto- und Propionitril mit Natrium gewonnene Acetopropiodinitril[2]), welches aber vielleicht nicht ganz frei von Diacetonitril war, bildet weiße Würfel vom Schmp. 113°). Siedepunkt bei 14 mm: 147°; bei 21 mm: 152°. Sein Geruch ist dem des Diacetonitrils (Aminocrotonsäurenitrils) recht ähnlich, manchmal erinnert er an den des Acetamids. Im nicht ganz reinen Zustand färbt sich das Nitril an der Luft allmählich dunkel. In kaltem Wasser ist es nur

[1]) Betr. dieser Bezeichnungsweise vgl. J. Bredt, dies. Journ. [2] 83, 397 (1911).

[2]) O. Probst, Diss. Leipzig 1894; E. v. Meyer, dies. Journ. [2] 52, 104 (1895).

wenig löslich, in heißem anscheinend nicht ganz ohne Zersetzung (Geruch nach Methylacetessigsäurenitril); kleine Substanzmengen kann man im Reagenzglas aus siedendem Wasser umkrystallisieren. Leicht löslich in Alkohol und Äther schon bei Zimmertemperatur; umkrystallisierbar aus wenig siedendem Benzol oder Chloroform (1,0—1,3 ccm Lösungsmittel pro 1,0 g Nitril). Reduziert Fehlingsche Lösung nicht einmal bei 100°.

Methylacetessigsäurenitril (Diss. Marx),

$CH_3.CO.CH(CH_3).CN$; $C_5H_7ON = 97{,}06$.

Die Behandlung des Aminomethylcrotonsäurenitrils (1 Mol.) mit siedender, 2,9 fach normaler Kalilauge (1 Mol.) ist zur Darstellung des Methylacetessigsäurenitrils unbrauchbar. Während des Kochens entweicht viel Ammoniak. Versetzt man nach 3—5 stündigem Kochen die alkalische Lösung unter sorgfältiger Kühlung mit genau 1 Äquivalent 4-fach normaler Schwefelsäure und äthert dann aus, so bleibt nach dem Abdestillieren des Äthers aus der getrockneten ätherischen Lösung ein bräunliches, stechend riechendes Öl zurück, das bei der Vakuumdestillation außer Blausäure und anderen Substanzen nur ca. 35% der theoretischen Menge an Cyanketon liefert. Dieses Produkt ist recht unrein; sein Siedepunkt liegt um einige Grade zu hoch, es riecht stechend, entwickelt mit Soda lebhaft Kohlensäure, und enthält ca. 0,8% Stickstoff zu wenig.

Bessere Resultate erhält man beim Schütteln des Aminomethylcrotonsäurenitrils mit Mineralsäuren bei Zimmertemperatur. Behandelt man 100 MM[1]) krystallisiertes Nitril (9,6 g) in der unten beschriebenen Weise mit verdünnter Schwefelsäure, so erhält man 7,0 g Methylacetessigsäurenitril (72% der theoretischen Menge). Das unten erwähnte Nebenprodukt entsteht hierbei nicht.

Da größere Mengen krystallisierten Aminomethylcrotonsäurenitrils schwer zugänglich sind, wurde meist das nach dem oben beschriebenen Verfahren aus 3 Mol. Acetonitril, 2 Atomen Natrium und 1 Mol. Jodmethyl gewonnene rohe Aminomethyl-

[1]) MM = Abkürzung für Millimol.

crotonsäurenitril möglichst vollständig von Benzol befreit und dann sofort ohne weitere Reinigung bei 0° oder Zimmertemperatur mit 1,0–1,3 Äquivalent 4–5-fach normaler Schwefelsäure oder 10,6-fach normaler Salzsäure 10 Minuten lang geschüttelt. Die dunkle, wäßrige Schicht wurde abgelassen und das braune Öl nochmals einige Minuten lang mit einer zweiten Portion Schwefelsäure (etwa $^1/_5$ der ersten) geschüttelt. Bei längerem Schütteln scheint die Schwefelsäure beträchtliche Mengen Methylacetessigsäurenitril aufzunehmen. Die schwefelsauren Lösungen wurden einige Male ausgeäthert; dann wurden die ätherischen Auszüge mit dem braunen Öle vereinigt, mit Sodalösung und Wasser gewaschen und über entwässertem Glaubersalz getrocknet. Hierbei und bei dem nun folgenden Abdestillieren des Äthers schied sich aus der gelben Lösung ein gelbliches bis rötliches Pulver ab; näheres über dieses Nebenprodukt s. u. Das vom Äther befreite Öl wurde im Vakuum mehrere Male fraktioniert destilliert. Nach zweimaliger Fraktionierung war das Cyanketon für präparative Zwecke rein genug, der Stickstoffgehalt einer solchen Probe war aber noch 0,68% kleiner, als der theoretische (14,43%); Ausbeute etwa 40% der theoretischen Menge, berechnet auf Acetonitril.

Zur Analyse wurde das Präparat noch dreimal im Vakuum fraktioniert destilliert.

0,1438 g gaben 18,5 ccm N bei 19° und 756 mm.

0,1628 g gaben 0,3690 g CO_2 und 0,1112 g H_2O.

Gef. (C_5H_7ON) f. C (61,82) ±0,00; f. H (7,27) +0,37; f. N (14,43) +0,21%.

Methylacetessigsäurenitril ist im reinen Zustande eine farblose, meist aber schwach gelblich oder gelblichgrün gefärbte, ziemlich leicht bewegliche Flüssigkeit, deren schwach an Brenztraubensäure erinnernder Geruch bei längerem Einatmen Kopfschmerzen erzeugt. In kalten, verdünnten Mineralsäuren oder Wasser ist es wenig löslich, in heißem leicht; mit Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform mischt es sich in allen Verhältnissen. Siedepunkt bei 19 mm 78°; zwischen 13 und 38 mm steigt er pro 1 mm um ca. 0,90°. Bei 745 mm destilliert das reine Cyanketon von 182°—184°, offenbar unter geringer Zersetzung, denn das Destillat zeigte bald stechenden Geruch.

Vladesco[1]) gibt als Siedepunkt bei 755 mm 156°, Henry und van Reymenant[2]) 145°—146° an. Das spezifische Gewicht ist bei 20° $d_4^{20} = 0{,}9769$ (nach Vladesco bei 0° 0,9934), das Brechungsvermögen bei 16,8° $n_D = 1{,}4238$.

In verdünnten, kalten Alkalilaugen löst sich das Cyanketon, wahrscheinlich unter Umlagerung in das Enol; die Lösung erwärmt sich hierbei. Bei vorsichtigem Säurezusatz scheidet sich das Cyanketon wieder ab. In konzentriertem, wäßrigem Ammoniak löst es sich beim Umschütteln auf; nach einiger Zeit krystallisiert Aminomethylcrotonsäurenitril aus (weiße Nadeln vom Schmp. 117°). Fast quantitativ erfolgt diese Umwandlung, wenn man 2,0 g Methylacetessigsäurenitril mit überschüssigem, konzentriertem, alkoholischem Ammoniak einige Minuten lang auf dem Wasserbade erwärmt und dann in den Vakuumexsiccator stellt; alsbald beginnt die Ausscheidung farbloser, spitzer Nadeln vom Schmp. 118°—119° (nach dem Umkrystallisieren aus Benzol: 125°).

0,1120 g gaben 29,5 ccm N bei 24° und 753 mm.

Gefunden ($C_5H_8N_2$) f. N (29,16) —0,05 %.

Metallisches Natrium löst sich im Methylacetessigsäurenitril unter lebhafter Gasentwicklung und Bildung des Natriumsalzes (weißer Brei). Die Darstellung des Kupfersalzes scheint schwieriger zu sein. Eisenchlorid erzeugt in alkoholischer Lösung eine schwarzgrüne Färbung; beim Erwärmen wird die Flüssigkeit mißfarbig gelb und trübe. Mit ammoniakalischer Silberlösung entsteht zunächst eine weiße, flockige Fällung, die sich schon bei Zimmertemperatur nach kurzer Zeit schwärzt; das von Vladesco beschriebene, in glänzenden Blättchen krystallisierende Silbersalz haben wir nicht darstellen können.

Nebenprodukt, gewonnen bei der Darstellung des Methylacetessigsäurenitrils (Diss. Marx).

Das bereits erwähnte Nebenprodukt ist ein sandfarbenes, gelbes oder rötliches Pulver, dessen Gewicht in einzelnen

[1]) Vladesco, Bull. soc. chim. [3] 6, 814 (1891); Ber. 25, R. 165 (1893).

[2]) L. Henry, Chem. Centr. 1900, I, S. 1123; Bull. Acad. roy. Belg. 1900, S. 57; L. van Reymenant, Chem. Centr. 1901, I, S. 96; Bull. Acad. roy. Belg. 1900, S. 724.

Fällen bis zu 13% des Gewichtes der verarbeiten Acetonitrilmenge betrug. Da es in Säuren, Alkalien und den gewöhnlichen Lösungsmitteln so gut wie unlöslich ist, wurde es zur Analyse je eine Stunde lang mit Wasser, Alkohol und Benzol ausgekocht, wodurch braune Verunreinigungen entfernt wurden. Hellgelbes, schwach hygroskopisches Pulver, das sich gegen 270° bräunt, über 275° zusammensintert und über 280° schwarz wird, ohne zu schmelzen. Da es schwer verbrennlich ist, wurde es zur Verbrennung mit feinem Kupferoxyd gemischt. Die Analysen stimmen ungefähr auf die Formel $C_{11}H_{15}O_3N_3$.

0,2018 g gaben 0,4128 g CO_2 und 0,1184 g H_2O.
0,1308 g gaben 20,5 ccm N bei 22° und 755 mm.

Gef. ($C_{11}H_{15}O_3N_3$) f. C (55,66) +0,13; f. H (6,37) +0,20; f. N (17,72) −0,17%.

Eine bei einem anderen Versuche gewonnene Probe des Nebenproduktes, die nur mit Wasser ausgekocht worden war, verwandelte sich bei 292° unter Gasentwicklung in eine braunschwarze, blasige Masse und enthielt nur 14,67% N. Die Entstehung dieses Nebenproduktes, seine Konstitution usw. sind noch ganz unklar. Wie erwähnt, wurde es nicht bei der Verarbeitung krystallisierten Aminomethylcrotonsäurenitrils beobachtet.

Diäthylamin und Methylacetessigsäurenitril (Diss. Marx).

Fügt man zu Methylacetessigsäurenitril (5,0 g) die äquimolekulare Menge Diäthylamin (4,0 g) in kleinen Portionen, so erwärmt sich die Masse bis zum Aufsieden des Diäthylamins. Das klare, hellgelbe Öl wurde kurze Zeit im Wasserbade erwärmt; hierbei konnte keine Abscheidung von Wassertröpfchen beobachtet werden. Über Nacht erstarrte die Masse fast vollkommen zu einem bräunlichen Krystallkuchen, der jedoch auf Ton, ja sogar im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure und Kali, bei Zimmertemperatur zerfloß. Weder durch Erhitzen auf 125°, noch durch Vakuumdestillation war etwas Brauchbares zu fassen.

Piperidin und Methylacetessigsäurenitril (Diss. Marx).

Zu 2,5 g Methylacetessigsäurenitril (1 Mol.) wurde langsam etwas mehr als 1 Mol. Piperidin (2,5 g) in kleinen Portionen gegeben. Unter starker Wärmeentwicklung, aber ohne Abscheidung von Wassertröpfchen, entstand ein dickflüssiges, gelbes Öl, das beim längeren Erwärmen auf dem Wasserbade dunkelbraun wurde, aber auch jetzt kein Wasser abschied und beim Abkühlen nicht krystallisierte. Nach 3 Monaten wurde das anscheinend ganz unveränderte Öl im Vakuum destilliert. Der Vorlauf (64°—103° bei 18—20 mm) enthielt noch viel unverändertes (oder wieder abgespaltenes?) Cyanketon und Piperidin (kenntlich am Geruch), dann stieg das Thermometer rasch; bei 150°—160° und 21—23 mm destillierte die Hauptmenge (2,3 g), welche, nochmals destilliert, bei 20 mm konstant zwischen 153° und 155° als goldgelbes, dickflüssiges, angenehm riechendes Öl überging (1,2 g); Brechungsvermögen bei 19,6°: $n_D = 1{,}4944$. Die Stickstoffbestimmungen stimmen gut auf ein Additionsprodukt:

$$CH_3.CO.CH(CH_3).CN + C_5H_{11}N = C_{10}H_{18}ON_2.$$

0,1480 g gaben 19,6 ccm N bei 16° und 759 mm.
0,1350 g gaben 18,3 ccm N bei 18° und 754 mm.
Gefunden ($C_{10}H_{18}ON_2$) f. N (15,38) −0,04; +0,08 %.

Auf Zusatz von Essigsäure roch die analysierte Substanz sofort wieder nach Methylacetessigsäurenitril.

Semicarbazon des Methylacetessigsäurenitrils (Diss. Marx),

$$CH_3.C\begin{cases} CH(CH_3).CN \\ N.NH.CO.NH_2 \end{cases} ; \quad C_6H_{10}ON_4 = 154{,}12.$$

Schüttelt man 1,0 g Methylacetessigsäurenitril mit einer Lösung der äquivalenten Menge Semicarbazid[1]) in ca. 30 ccm Wasser, so gesteht die Lösung binnen kurzem zu einem Brei feiner, farbloser Nadeln. Ausbeute 90 % der theoretischen. Schmp. 152°; nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol 153°.

---

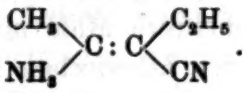
[1]) Thiele u. Stange, Ann. Chem. 283, 19 (1894).

0,1366 g gaben 44,0 ccm N bei 20° und 748 mm.
Gefunden ($C_6H_{10}ON_4$) f. N (36,36) −0,29%.

Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, etwas leichter in heißem, unlöslich in Äther. In verdünnter Salzsäure löst es sich beim Erwärmen unter Entwicklung des Cyanketongeruchs; das isomere, noch unbekannte Aminopyrazol müßte sich in verdünnter, kalter Salzsäure leicht auflösen. In konzentriertem, wäßrigem Ammoniak löst sich das Semicarbazon weder bei längerem Stehen, noch beim Erwärmen; die Umlagerung in das isomere Aminopyrazol[1]) war auch hier nicht zu beobachten.

Äthylacetessigsäurenitril (Diss. Warnecke und Schmidt), $CH_3.CO.CH(C_2H_5).CN$; $C_6H_9ON = 111{,}08$.

Läßt man Jod- oder Bromäthyl auf das aus Natrium und Acetonitril entstehende Gemisch von Cyannatrium und Diacetonitrilnatrium einwirken, so entsteht Aminoäthylcrotonsäurenitril,



Da die Reinigung und Isolierung dieses Nitrils schwieriger zu sein scheint, als die des Aminomethylcrotonsäurenitrils, wurde ersteres immer ohne weitere Reinigung direkt zum Nitril der Äthylacetessigsäure verseift, und erst dieses durch Vakuumdestillation gereinigt, soweit das möglich war.

100 g gut getrocknetes und frisch rektifiziertes Acetonitril (3 Mol.) wird, anfangs unter guter Kühlung, mit 37,5 g Natriumdraht (2 Atome) und 280—300 g Benzol oder Äther nach dem von Holtzwart[2]) angegebenen Verfahren in das bekannte Gemisch von Cyannatrium und Diacetonitrilnatrium verwandelt. In die schwach siedende Flüssigkeit trägt man durch den Rückflußkühler 1 Mol. Bromäthyl (90,0 g) in kleinen Portionen unter häufigem Umschütteln ein, erwärmt noch etwa 3 Stunden lang zum Sieden (zum Schluß geringe Ammoniakentwicklung), kühlt ab, filtriert vom Natriumcyanid und -bromid ab, löst die Natriumsalze in Wasser und schüttelt diese Lösung

---

[1]) Vgl. Thiele u. Stange, Ann. Chem. **283**, 8, 31 (1894).
[2]) Holtzwart, dies. Journ. [2] **39**, 230 (1889).

mehrere Male mit Benzol oder Äther aus. Beim Abdestillieren des Lösungsmittels aus den mit Natriumsulfat getrockneten, vereinigten ätherischen oder benzolischen Lösungen bleibt das rohe Aminoäthylcrotonsäurenitril als unangenehm riechendes, gelb- bis rotbraunes Öl zurück, welches keine Neigung zum Krystallisieren zeigt und bei der Vakuumdestillation sich zu zersetzen scheint. Die Ausbeuten an rohem Nitril (60—90% der Theorie) werden nicht wesentlich besser, wenn man statt eines Moleküls Bromäthyl zwei Moleküle Jodäthyl anwendet.

Zur Überführung des Aminoäthylcrotonsäurenitrils in das Nitril der Äthylacetessigsäure wurde ein Molekül rohes Aminoäthylcrotonsäurenitril mit einem oder zwei Äquivalenten 5,25- bis 9,6-fach normaler Schwefelsäure bei Zimmertemperatur etwa 5—10 Minuten lang geschüttelt, wobei die Masse sich etwas erwärmt. Nachdem die Schichten getrennt und das Öl in einigen Fällen noch einmal mit frischer Schwefelsäure (8—14% der ersten Menge) geschüttelt worden war, wurde die schwefelsaure Lösung mehrere Male mit Äther ausgeschüttelt. Dann wurde das mit den ätherischen Schichten vereinigte Öl nacheinander mit Natriumbicarbonatlösung und Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium oder Natriumsulfat getrocknet und fraktioniert destilliert (Äther bei Atmosphärendruck, das Cyanketon im Vakuum). In einigen Fällen wurde statt der zimmerwarmen, verdünnten Schwefelsäure 1,2 Molekül eiskalte, 12-fach normale Salzsäure angewandt; ferner wurde das Cyanketon der schwefelsauren Lösung durch Wasserdampfdestillation statt durch Ausschütteln entzogen. Trotz aller dieser Variationen war die Ausbeute immer ziemlich gleichmäßig unbefriedigend. Das Gewicht der bei der ersten Fraktionierung innerhalb 3° bis 5° siedenden Hauptfraktion betrug meist 30—40% der theoretischen Menge, berechnet auf Acetonitril. Aus dem Nachlauf kann noch etwas Cyanketon herausfraktioniert werden.

Namentlich bei den Versuchen, bei denen nur ein Äquivalent Säure auf ein Molekül Aminoäthylcrotonsäurenitril angewandt wurde, entstand in der ölig-ätherischen Schicht während und nach dem Schütteln mit der Säure ein feinpulveriges, bräunlich- oder rötlichgelbes Nebenprodukt, das vor dem Abdestillieren des Äthers abfiltriert wurde. Näheres s. u.

0,1129 g gaben 11,7 ccm N bei 20° und 753 mm.
0,3811 g gaben 39,1 ccm N bei 19° und 752 mm.
0,2004 g gaben 20,9 ccm N bei 18° und 757 mm.
0,2144 g gaben 22,4 ccm N bei 19° und 760 mm.

Gef. (C_6H_9ON) f. N (12,61) —0,93; —1,00; —0,67; —0,66.

Äthylacetessigsäurenitril ist eine im reinen Zustande farblose, meist schwach gelblich bis grünlich gefärbte Flüssigkeit, die ähnlich wie Brenztraubensäure riecht. Siedepunkt bei 16 mm 84°; zwischen 10 und 22 mm 0,8° Anstieg pro Millimeter. Eine vielleicht nicht ganz reine Substanzprobe kochte bei Atmosphärendruck bei 188°—192°. Dichte bei 19° 0,9555. Das Cyanketon löst sich in wäßrigen Alkalilaugen unter spontaner Erwärmung und scheidet sich beim Ansäuern wieder aus. Mit metallischem Natrium entsteht unter lebhafter Wasserstoffentwicklung das Natriumsalz (weißer bis hellbrauner Krystallbrei), das in viel absolutem Alkohol löslich ist. Mit Kupferacetat und der berechneten Menge wäßrigem Ammoniak entsteht ein grüner, schlammiger, stickstoffhaltiger Niederschlag (Berlinerblaureaktion). Leitet man trockenes Ammoniakgas auf das Cyanketon, so färbt es sich etwas bräunlich und scheidet Wassertröpfchen ab, die im Vakuumexsiccator in einigen Stunden verschwinden; die zurückbleibende Flüssigkeit zeigt den unangenehmen Geruch des Aminoäthylcrotonsäurenitrils.

Gegen siedende, verdünnte Schwefelsäure ist Äthylacetessigsäurenitril ziemlich widerstandsfähig. Nach fünfstündigem Kochen von einem Molekül Cyanketon mit 2 Äquivalenten 5,25-fach normaler Schwefelsäure ($D = 1{,}160$) konnte schätzungsweise 60% unverändertes Ausgangsmaterial, einige Tropfen einer sehr angenehm aromatisch riechenden Flüssigkeit (Methylpropylketon?), ferner Blausäure, Kohlensäure und wenig Ammoniak aus der Reaktionsmasse und der Vorlage herausgearbeitet werden. Essigsäure oder Buttersäure wurden nicht gefunden. Selbst vierstündiges Kochen mit 2 Äquivalenten 14,3-fach normaler Schwefelsäure ($D = 1{,}400$) zersetzt das Cyanketon (1 Mol.) nur unvollständig. Etwa ein Drittel des Ausgangsmaterials blieb unverändert. Ferner wurde nachgewiesen: viel Ammoniak, Blausäure und Kohlensäure und im Vorlauf des Cyanketons die bereits erwähnte angenehm aromatisch riechende Flüssigkeit (Methylpropylketon?). Essigsäure und

Buttersäure waren auch hier anscheinend nicht entstanden. Dreiviertelstündiges Kochen mit 1,5 Molekül 10-prozent. Kalilauge (ca. 1,9-fach normal) zersetzt das Cyanketon (1 Mol.) anscheinend nur in mäßigem Umfange. Das unverändert wiedergewonnene Ausgangsmaterial war durch niedriger siedende Substanzen (Essigsäure?) verunreinigt; Ammoniak war anscheinend gar nicht abgespalten, Kohlensäure und Blausäure nur in geringer Menge. Vollkommen ist die Zersetzung des Cyanketons (1 Mol.) bei halbstündigem Kochen mit 6,5 Molekülen 33-prozent. Kalilauge (ca. 7,8-fach normal). Reichliche Mengen Kohlendioxyd und Ammoniak waren leicht nachzuweisen; Buttersäure verriet sich durch ihren Geruch beim Ansäuern. Unverändertes Ausgangsmaterial war nicht mehr vorhanden, wohl aber pfefferminz- und thymianähnlich riechende Umsetzungsprodukte nicht saurer Natur (Methylpropylketon?). Eine genauere Untersuchung der organischen Spaltstücke war infolge Substanzmangels unmöglich.

Nebenprodukt, gewonnen bei der Darstellung des Äthylacetessigsäurenitrils (Diss. Warnecke und Schmidt).

Das bereits erwähnte Nebenprodukt ist ein äußerst feinkörniges, bräunlichgelbes oder rosa gefärbtes Pulver, dessen Gewicht gelegentlich bis zu 8% des Gewichts des angewandten Acetonitrils betrug. Das Rohprodukt zeigt unter dem Mikroskop keine krystallinische Struktur, fängt bei 255° an zu sintern und schmilzt bei 270°—272° unter Schwarzfärbung; unlöslich in Äther, Alkohol, Wasser, Chloroform, Benzol, Xylol und Eisessig; in Anilin nicht völlig klar löslich. Zur Analyse wurde die Substanz nacheinander mit Wasser, Alkohol und Benzol je 10 Minuten lang ausgekocht, wodurch sehr geringe Mengen braungefärbter Beimengungen extrahiert wurden. Nach dem Trocknen im Vakuumexsiccator schmolz das so gereinigte Produkt bei 279°. Die Analysen stimmen nur schlecht auf die Formel $C_{12}H_{17}O_3N_3$.

0,0976 g gaben 14,4 ccm N bei 16° und 749 mm.

0,1113 g gaben 0,2394 g CO_2 und 0,0683 g H_2O.

Gef. ($C_{12}H_{17}O_3N_3$) f. C (57,33) +1,33; f. H (6,82) +0,04; f. N (16,73) +0,14%.

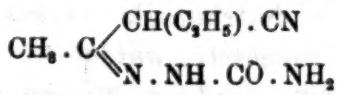
Im Toluolbad verloren 0,2371 g Substanz in $2^3/_4$ Stunden 0,0091 g, in den folgenden $2^1/_2$ Stunden nichts mehr; gefunden: 3,84% Gewichtsverlust, berechnet für $^1/_2$ Mol. H_2O: 3,59%. Demnach müßte man für die wasserhaltige Verbindung die Formel $C_{24}H_{34}O_6N_6$ und für die getrocknete: $C_{24}H_{32}O_5N_6$ annehmen. Hiermit würde der Stickstoffgehalt der getrockneten Verbindung übereinstimmen:

0,1035 g gaben 15,8 ccm N bei 18° und 759 mm.

Gef. ($C_{24}H_{32}O_5N_6$) f. N (17,36) +0,16%.

Indessen fehlen alle Garantien für die Einheitlichkeit der analysierten Substanzproben.

Semicarbazon des Äthylacetessigsäurenitrils (Diss. Warnecke),



$C_7H_{12}ON_4 = 168{,}14$.

Zu einer Lösung von 1,0 g Äthylacetessigsäurenitril (1 Mol.) in 3 ccm Eisessig setzt man eine Lösung von 1,2 g Semicarbazidchlorhydrat (1,2 Mol.) und 1,2 g Kaliumacetat in 10 ccm Wasser; einige sich hierbei etwa abscheidende Öltröpfchen bringt man durch Zusatz von 1 ccm Eisessig wieder in Lösung. Aus der klaren Lösung scheiden sich nach etwa einer Minute weiße, viereckige Blättchen ab. Durch Zusatz einiger Tropfen Wasser wird die Abscheidung beschleunigt. Nach einer halben Stunde wird das Semicarbazon abfiltriert und mit kaltem Alkohol gewaschen. Das Rohprodukt schmilzt bei 159° zu einer gelblichen Flüssigkeit; Ausbeute 70% der theoretischen. Zur Analyse wurde das Rohprodukt aus siedendem Alkohol umkrystallisiert; mikroskopisch kleine, büschelförmig verwachsene, sehr dünne, lange, biegsame Nädelchen vom Schmp. 160°.

0,0773 g gaben 22,6 ccm N bei 20° und 758 mm.

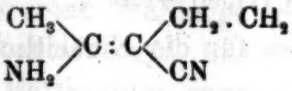
0,1253 g gaben 0,2284 g CO_2 und 0,0838 g H_2O.

Gef. ($C_7H_{12}ON_4$) f. C (49,96) −0,25; f. H (7,20) +0,29; f. N (33,33) −0,14%.

Das Semicarbazon löst sich beim Erwärmen in verdünnter Salzsäure unter Entwicklung des Cyanketongeruchs. Diese Lösung reduziert in der Wärme Fehlingsche Lösung sehr energisch unter Kupferspiegelbildung. Verwendet man Essig-

säure statt Salzsäure, so verläuft der Versuch ganz ähnlich, aber unter Kupferoxydulabscheidung. Auch in verdünnter Alkalilauge löst sich das Semicarbazon in der Wärme vollständig; der Cyanketongeruch tritt hierbei nicht auf. Die Reduktionswirkung der alkalischen Lösung scheint geringer zu sein, als die der salzsauren; der ausfallende Niederschlag war reingelb und schwammig.

Amino-n-propylcrotonsäurenitril (Diss. Kraft),



; $C_7H_{12}N_2 = 124{,}12$.

Dieses Nitril wurde in der Weise gewonnen, daß zunächst Diacetonitril (Aminocrotonsäurenitril) in benzolischer Lösung dargestellt, isoliert, dann in benzolischer Lösung mittels metallischen Natriums in sein Natriumsalz verwandelt und dieses dann mit n-Propyljodid umgesetzt wurde.

8,4 g Natriumdraht (1 Atom) wurde in 30 ccm trockenes Benzol eingepreßt; dann wurde durch den Rückflußkühler eine warme Lösung von 30 g Diacetonitril (1 Mol.) in 100 ccm trockenem Benzol dazugegossen und unter Feuchtigkeitsausschluß (Chlorcalciumrohr am Rückflußkühler) 4 Stunden lang auf einem lebhaft siedenden Wasserbade erhitzt, wobei das Natrium zu einer weißen, krümeligen Masse (Diacetonitrilnatrium) zerfiel. Nach dem Erkalten wurde etwas mehr als 1 Molekül (70 g statt 62 g) n-Propyljodid hinzugegeben und der Kolbeninhalt von neuem im Wasserbade erwärmt, und zwar zunächst $^1/_2$ Stunde lang auf ca. 60°, dann 2 Stunden lang auf 90° (Wasserbadtemperatur). Nach dem Erkalten wurde Wasser bis zur Lösung des Jodnatriums zugesetzt, die beiden Schichten getrennt, und die wäßrige noch einigemal mit Benzol ausgeschüttelt. Die mit Natriumsulfat getrockneten Benzollösungen wurden im Vakuum bei 50° eingedampft, wobei das Aminopropylcrotonsäurenitril als braunrotes Öl zurückblieb. Ausbeute 36 g = 79% der theoretischen.

n-Propylacetessigsäurenitril (Diss. Kraft),

$CH_3.CO.CH(CH_2.CH_2.CH_3).CN$; $C_7H_{11}ON = 125{,}10$.

40 g rohes Aminopropylcrotonsäurenitril (1 Mol.) wurde mit 170 g 20-prozent. Schwefelsäure (1,08 Mol.) $^1/_2$ Stunde lang

bei Zimmertemperatur geschüttelt (bei einigen anderen Versuchen wurde nur etwa halb so viel Schwefelsäure angewandt). Das braunrote Öl blieb hierbei im wesentlichen ungelöst; die Schwefelsäure färbte sich hellrot. Die beiden Schichten wurden getrennt, und die ölige nochmals mit 12 g 20-prozent. Schwefelsäure geschüttelt (0,08 Mol.). Die vereinigten schwefelsauren Lösungen wurden dreimal ausgeäthert, der hellrote ätherische Auszug mit dem vorher abgetrennten, rotbraunen Öle vereinigt und einigemal erst mit Natriumbicarbonatlösung und dann mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen mit Chlorcalcium wurde der Äther bei Atmosphärendruck abdestilliert und der Rückstand im Vakuum fraktioniert. Der Vorlauf kochte meist 1°—2° niedriger, der Nachlauf etwa 2° höher als die Hauptfraktion; im Kolben blieb eine geringe Menge eines dunklen Rückstandes. Das Gewicht des Vor- und Nachlaufs betrug zusammen etwa 25%, höchstens 50% des Gewichts der Hauptfraktion; die Ausbeute (Hauptfraktion) betrug 35—45% der theoretischen.

Auch bei diesen Versuchen schied sich gelegentlich beim Trocknen aus der ätherischen Lösung ein Nebenprodukt in Form eines sandfarbenen, sehr feinkörnigen Niederschlages aus; Näheres s. u.

Analysiert wurde eine dreimal im Vakuum destillierte Probe des Cyanketons (Sdp. 100,5° bei 19,5 mm).

1. 0,2264 g gaben 0,5444 g CO_2 und 0,1821 g H_2O.
2. 0,1823 g gaben 0,4380 g CO_2 und 0,1405 g H_2O.
3. 0,2286 g gaben 22,6 ccm N bei 22° und 754 mm.

Gef. ($C_7H_{11}ON$) f. C (67,15) −1,57; −1,62; f. H (8,86) +0,14; −0,24; f. N (11,20) −0,15%.

n-Propylacetessigsäurenitril ist im reinsten, bisher erreichten Zustand eine farblose Flüssigkeit; häufig jedoch hatte es eine schwache citronengelbe Färbung, die merkwürdigerweise fast immer bei längerem Stehen nahezu völlig verschwand. Der Geruch dieses Cyanketons ist dem seiner niedrigeren Homologen ähnlich. Siedepunkt bei 17 mm 100°, bei 30 mm 110°—111°; Brechungsvermögen bei 25° n_D = 1,4310 bis 1,4313. Durch 29-stündiges Kochen mit 1,34 Mol. 20-prozent. (d. i. ca. 4-fach normaler) Kalilauge wird das Cyanketon (1 Mol.) unter Ammoniakentwicklung anscheinend nur unvollkommen

verseift. Bei 3-stündigem Kochen mit 2 Äquivalenten 20-proz. (d. i. ca. 4,7-fach normaler) Schwefelsäure wird das Cyanketon anscheinend viel vollständiger zersetzt. Unverändertes Ausgangsmaterial ist kaum mehr nachzuweisen, dagegen angenehm pfefferminzartig riechende Fraktionen, die ihrem Siedepunkt nach im wesentlichen sehr wahrscheinlich Methylbutylketon sind. Bei dieser Verseifung tritt natürlich Kohlensäure auf und infolge einer Nebenreaktion auch etwas Blausäure.

Nebenprodukt, gewonnen bei der Darstellung des Propylacetessigsäurenitrils (Diss. Kraft).

Diese bereits erwähnte Substanz ist im rohen, trockenen Zustande gelblich, anscheinend amorph und schmilzt unter Schwarzfärbung oberhalb 350°; sie ist unlöslich in den gebräuchlichen, indifferenten Lösungsmitteln, sowie in Alkalien und Säuren; in siedendem Anilin löst sie sich unter Braunfärbung nur unvollkommen. Nach dem Auskochen mit Wasser und Alkohol enthielt sie 15,35% N. Entstünde das Nebenprodukt aus dem Cyanketon durch Wasserabspaltung wie Mesitylen aus Aceton:

$$3\,C_7H_{11}ON = 3H_2O + C_{21}H_{27}N_3,$$

so könnte es nur 13,08% Stickstoff enthalten; daher spielt bei der Entstehung des Nebenproduktes vielleicht das stickstoffreiche Aminopropylcrotonsäurenitril oder Diacetonitril eine wesentliche Rolle. Durch längeres Auskochen mit Wasser und Alkohol konnten der analysierten Substanz noch geringe Mengen dunkelbraun gefärbter Bestandteile entzogen werden.

Semicarbazon des n-Propylacetessigsäurenitrils (Diss. Kraft),

$$CH_3 . C\begin{matrix} CH(C_3H_7) . CN \\ \diagdown\!\!\diagup \\ N . NH . CO . NH_2 \end{matrix} ; \quad C_8H_{14}ON_4 = 182{,}15.$$

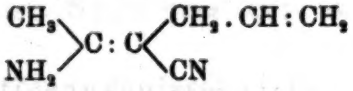
Eine Lösung von 0,8 g Semicarbazidchlorhydrat (1 Mol.) und 0,8 g Kaliumacetat (1 Mol.) in 10 ccm Wasser wurde in eine Lösung von 1 g Propylacetessigsäurenitril (etwas mehr als 1 Mol.) in 3 ccm Eisessig eingetragen. Das nach 10 Minuten sich abscheidende Semicarbazon (weiße, rechteckige Tafeln) wurde aus siedendem Alkohol umkrystallisiert. Weiße, büschelig

verwachsene Prismen; Schmp. 166°. Ausbeute 0,83 g = 63% der theoretischen.

0,1036 g gaben 28,2 ccm N bei 18° und 749 mm.

Gef. ($C_8H_{14}ON_4$) f. N (30,77) +0,05%.

Aminoallylcrotonsäurenitril und Allylacetessigsäurenitril (Diss. Schenke),



; $C_7H_{10}N_2$ = 122,10;

$CH_3 . CO . CH(CH_2 . CH : CH_2) . CN$; C_7H_9ON = 123,08.

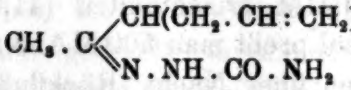
In eine Lösung von 500 MM Diacetonitril (41,0 g) in 100 ccm natriumtrockenem Benzol preßt man 500 MA. Natriumdraht (11,5 g) ein. Beim Stehen über Nacht (Rückflußkühler, Chlorcalciumverschluß) zerfällt das Natrium vollständig zu weißem, pulverigem Diacetonitrilnatrium. Am nächsten Morgen gibt man 500 MM Allyljodid (84,0 g) allmählich in mehreren kleinen Portionen hinzu und unterstützt die gelinde einsetzende Reaktion durch Erwärmen im Wasserbade; zum Schluß erwärmt man den Kolbeninhalt 2 Stunden lang zum Kochen. Hierbei entweicht Ammoniak; im Kühler scheidet sich Cyanammonium in weißen Krystallen ab (Berlinerblaureaktion, mit Neßlerschem Reagens braungelbe Fällung, mit Salzsäure und Platinchlorid gelbe Oktaeder). Zum erkalteten Kolbeninhalt gibt man Wasser, bis das Jodnatrium gelöst ist, trennt die Schichten, trocknet die benzolische mit Chlorcalcium und destilliert das Benzol im Vakuum ab. Das hierbei zurückbleibende rohe Aminoallylcrotonsäurenitril (dunkelrotes Öl) wird dreimal hintereinander mit je 500 MÄq. 8—9-fach normaler Schwefelsäure je eine halbe Stunde lang geschüttelt; dann wäscht man das Öl mehrere Male mit Natriumbicarbonatlösung und dann mit Wasser, verdünnt es mit etwa dem gleichen Volumen Äther, trocknet mit Chlorcalcium, destilliert den Äther bei Atmosphärendruck ab und den Rückstand im Vakuum. Das Allylacetessigsäurenitril destilliert bei 11 mm und 91° bis 95° (von 91°—93° 8,2 g; von 93°—95° 4,2 g); Ausbeute demnach 20% der theoretischen; Vor- und Nachlauf ist gering; im Kolben bleibt ein kohliger Rückstand zurück. Die bei 91°—93° siedende Fraktion wurde analysiert.

0,1791 g gaben 0,4422 g CO_2 und 0,1238 g H_2O.
0,1497 g gaben 15,1 ccm N bei 19° und 746 mm.
0,3206 g gaben 33,2 ccm N bei 18° und 740 mm.

Gef. (C_7H_9ON) f. C (68,25) −0,91; für H (7,37) +0,37; f. N (11,38) −0,06; +0,20%.

Allylacetessigsäurenitril ist ein gelbliches, esterartig und schwach nach Brenztraubensäure riechendes Öl; $n_D = 1{,}4545$ bei 18°.

Semicarbazon des Allylacetessigsäurenitrils (Diss. Schenke),



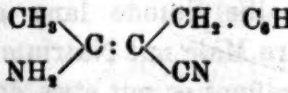
; $C_8H_{12}ON_4 = 180{,}14$.

In eine Lösung von 0,5 g Allylacetessigsäurenitril (1 Mol.) in 10 ccm Eisessig wurde eine Lösung von 0,5 g salzsaurem Semicarbazid (1,10 Mol.) und 0,5 g Kaliumacetat (1,25 Mol.) in 5 ccm Wasser eingetragen und mit fließendem Wasser gekühlt. Nach 10 Minuten begannen weiße, viereckige Blättchen auszukrystallisieren. Der Niederschlag wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und analysiert. Ausbeute 0,42 g = 57% der theoretischen. Schmp. 159°.

0,1312 g gaben 0,2573 g CO_2 und 0,0809 g H_2O.
0,1373 g gaben 37,6 ccm N bei 16,5° und 746 mm.

Gef. ($C_8H_{12}ON_4$) f. C (53,29) +0,20; f. H (6,72) +0,18; f. N (31,11) −0,01%.

Aminobenzylcrotonsäurenitril und Benzylacetessigsäurenitril (Diss. Schenke und Meyer),



; $C_{11}H_{12}N_2 = 172{,}1$.

$CH_3 . CO . CH(CH_2 . C_6H_5) . CN$; $C_{11}H_{11}ON = 173{,}1$.

Bei der Darstellung des Aminobenzylcrotonsäurenitrils wurden drei Verfahren durchprobiert:

1. Aminocrotonsäurenitril (Diacetonitril) wurde in Benzollösung mittels Natrium in sein Natriumsalz verwandelt, und dieses in der benzolischen Suspension mit der berechneten Menge Benzylchlorid umgesetzt;

2. in absolut alkoholischer Lösung wurden äquimolekulare Mengen von Aminocrotonsäurenitril, Natriumäthylat und Benzylchlorid umgesetzt. Die Isolierung des für die beiden ersten Verfahren notwendigen Diacetonitrils kann vermieden werden, wenn man

3. das aus Acetonitril und Natrium entstehende Gemenge je eines Moleküls Cyannatrium und Diacetonitrilnatrium in benzolischer Suspension mit zwei Molekülen Benzylchlorid umsetzt.

1. Verfahren.

In eine Lösung von 90,0 g Aminocrotonsäurnitril (1 Mol.) in 220,0 g trockenem Benzol wurde 25,2 g Natriumdraht (1 Atom) eingepreßt. Der mit Rückflußkühler und Chlorcalciumrohr versehene Kolben wurde mit Eiswasser gekühlt, da der Kolbeninhelt sich sofort zu erwärmen begann; von Zeit zu Zeit wurde umgeschüttelt. Am nächsten Morgen war der Draht zu einer weißen, krümeligen Masse zerfallen. Da auf Zusatz von Benzylchlorid die Reaktion bei Zimmertemperatur nicht in Gang kam, wurde der Kolben im Wasserbade erwärmt. Bei 70°—75° (im Wasserbad) wurde die Reaktion so lebhaft, daß mit Eiswasser gekühlt werden mußte. Selbst nach dem Einstellen in kaltes Wasser ging die einmal in Gang gesetzte Reaktion bei weiterem Zusatz von Benzylchlorid lebhaft weiter. Nachdem insgesamt 138,6 g Benzylchlorid (1 Mol.) zugesetzt worden war, wurde der Kolbeninhalt 3 Stunden lang im Wasserbad zum Sieden erhitzt; hierbei setzte sich im Kühler Cyanammonium in weißen Krystallen ab (Berlinerblaureaktion; Reaktion mit Neßlers Reagens; mit Platinchlorid Oktaeder). Das Diacetonitrilnatrium war verschwunden; der Kolbeninhalt erschien koaguliert. Nach dem Zusatz von Wasser wurde die rötliche, wäßrige Schicht von der durchsichtigen, dunkelroten Benzolschicht getrennt und noch dreimal mit Benzol ausgeschüttelt. Nachdem die vereinigten benzolischen Lösungen mit Chlorcalcium getrocknet worden waren, wurde das Benzol im Vakuum abdestilliert, wobei das rohe Aminobenzylcrotonsäurenitril als dunkelgefärbtes, dickflüssiges Öl (150,0 g = 79% der theoretischen Menge) zurückblieb.

Dieses rohe Nitril (1 Mol.) wurde achtmal hintereinander mit je 150,0 g 15,3-prozent. Schwefelsäure je eine halbe Stunde

lang, in Summa also mit 1200 g Schwefelsäure (2,15 Mol.), geschüttelt (wahrscheinlich wäre es besser gewesen, die ganze Säuremenge auf einmal zuzugeben). Die Säure (namentlich die ersten Portionen) färbte sich unter gelinder Erwärmung rot und nahm beträchtlich an Gewicht zu (in Summa um 83 g). Das von der Schwefelsäure abgehobene, dickflüssige, dunkelrote Öl wurde einigemale mit Natriumbicarbonatlösung und dann mit Wasser geschüttelt, mit etwa dem gleichen Volumen Äther verdünnt, mit Chlorcalcium getrocknet und destilliert (Äther bei Atmosphärendruck, Rückstand im Vakuum). Bei 24—26 mm und 80°—170° ging eine Fraktion von 11,0 g über, von welcher bei nochmaliger Destillation 10,5 g bei 24 mm und 80°—100° (die Hauptmenge zwischen 80° und 82°) kochte. Diese Fraktion war, wie schon der Geruch verriet, fast reines Benzylchlorid [Siedepunkt nach Kahlbaum bei 24 mm 80° [1])], denn sie enthielt 27,77% Chlor (für C_7H_7Cl ber.: 28,03%). Auf die Benzylchloridfraktion folgten zwei Fraktionen, die im wesentlichen aus Benzylacetessigsäurenitril bestanden (17,22 g von 170°—179° bei 26 mm und 18,46 g von 179°—190° bei 24 mm) und ein von 190°—225° bei 24 mm kochender Nachlauf (16,7 g); im Kolben hinterblieb ein dicker, schwarzbrauner Rückstand. Die beiden Fraktionen vom Siedep. 170°—179° und 179°—190° (gelbliches, dickes Öl) wurden vereinigt und nochmals im Vakuum fraktioniert. Es destillierte:

1.	bei 27 mm	von 175°—179°	4,6 g	} Benzylacetessigsäurenitril
2.	bei 26 „	„ 179°—180°	21,02 g	
3.	bei 26 „	„ 180°—190°	5,46 g	
4.	bei 26 „	„ 190°—222°	3,2 g	(Nachlauf)

Die 1., 2. und 3. Fraktion sind ein dickflüssiges, fast farbloses Öl, dessen Geruch entfernt an den der Brenztraubensäure und schwach an den der Blausäure erinnert. Die Ausbeute an Benzylacetessigsäurenitril (31,08 g) beträgt nur 16% der theoretischen (berechnet auf die angewandte Menge Diacetonitril). Die 2. Fraktion (n_D = 1,5267 bei 21,5°) lieferte folgende Analysenwerte:

0,2886 g gaben 0,7781 g CO_2 und 0,1692 g H_2O.
0,1719 g gaben 0,4634 g CO_2 und 0,0999 g H_2O.
0,1224 g gaben 8,3 ccm N bei 19° und 756 mm.

[1]) Beilstein II, S. 46.

Gef. ($C_{11}H_{11}ON$) f. C (76,26) —2,73; —2,74; f. H (6,41) +0,15; +0,09; f. N (8,09) —0,37%.

Die bei 24—26 mm und 190°—225° siedenden Nachläufe erstarrten zu honiggelben Krystallmassen und wurden mehrere Male aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt stieg hierbei von 86° auf 93° und blieb hier stehen. Dieselben weißen, federförmigen Krystalle vom Schmp. 93° schieden sich ab, als einmal eine andere, nach dem hier beschriebenen Verfahren dargestellte Probe rohen, noch nicht fraktionierten Benzylacetessigsäurenitrils in siedendem, sehr verdünntem Alkohol gelöst worden war. Die Analysen der bei 93° schmelzenden Substanz stimmen leidlich auf die Formel $C_{15}H_{19}N$:

0,1900 g gaben 0,5868 g CO_2 und 0,1487 g H_2O.
0,1322 g gaben 0,4080 g CO_2 und 0,1040 g H_2O.
0,1381 g gaben 8,0 ccm N bei 23° und 753 mm.
0,1575 g gaben 9,1 ccm N bei 22° und 737 mm.
0,1929 g gaben 11,1 ccm N bei 24° und 743 mm.

Gef. ($C_{15}H_{19}N$) f. C (84,43) —0,20; —0,26; f. H (8,98) —0,22; —0,18; f. N (6,57) —0,13; —0,26; —0,30%.

Wie aber $C_{15}H_{19}N$ aus Benzylchlorid und Diacetonitril entstanden sein soll, ist vollkommen unklar. Mit Tribenzylamin ($C_{21}H_{21}N$; Schmp. 91°) scheint die hier analysierte Substanz nichts zu tun zu haben, denn Tribenzylamin enthält 87,74% C, 7,37% H und nur 4,88% N. Ferner zeigt letzteres alkalische Reaktion[1]), während weder die alkoholische Lösung noch das Filtrat der mit Wasser ausgekochten, hier vorliegenden Substanz rotes Lackmuspapier bläute.

Die Schwefelsäure, die zur Verwandlung des Aminobenzylcrotonsäurenitrils in das Benzylacetessigsäurenitril gedient hatte, wurde mit Äther geschüttelt, solange sich dieser noch färbte. Die getrocknete und dann im Vakuum fraktionierte ätherische Lösung lieferte neben geringem Vor- und Nachlauf (zusammen 1,8 g) eine Hauptfraktion (7,3 g), deren Siedepunkt (27 mm, 191°—192°) recht nahe bei dem des Benzylacetessigsäurenitrils (s. o.; 26 mm, 179°—180°) lag. Diese Hauptfraktion erstarrte im Laufe einiger Tage fast ganz zu großen, farblosen, durchsichtigen, glaubersalzähnlichen Krystallen, die

[1]) Cannizzaro, J. Ber. 1856, S. 582.

aus Alkohol umkrystallisiert wurden. Diese unterhalb 37° schmelzenden Tafeln enthielten 83,03% C, 9,24% H und 6,07 bzw. 6,31% N. Benzylacetessigsäurenitril konnte also aus der Schwefelsäure nicht herausgearbeitet werden.

2. Verfahren.

11,48 g Natrium (1 Atom) wurde in 150 ccm absolutem Alkohol aufgelöst, zum Schluß unter gelinder Erwärmung. In die erkaltete, fast erstarrte Masse wurde eine kalte Lösung von 41,0 g aus Benzol umkrystallisiertem Diacetonitril (1 Mol.) in 100 ccm absolutem Alkohol eingetragen. Beim Umschütteln entstand allmählich eine gelbliche, klare Lösung, zu der durch den Rückflußkühler 63,14 g Benzylchlorid (1 Mol.) in kleinen Portionen gegeben wurde. In der Kälte trat keine starke Reaktion ein; doch trübte sich die Flüssigkeit infolge Kochsalzabscheidung. Nun wurde 10 Stunden lang auf dem Wasserbade erwärmt (hierbei Ammoniakentwicklung nachweisbar); eine nach sechsstündigem Kochen entnommene Probe des Kolbeninhalts zeigte in wäßriger Lösung alkalische Reaktion; 4 Stunden später war diese verschwunden. Nachdem die Hauptmenge des Alkohols im Vakuum bei 45° abdestilliert worden war, wurde der Rückstand mit Wasser versetzt. Dann wurden die Schichten getrennt und die wäßrige noch zweimal mit je 100 ccm Äther ausgeschüttelt. Die ätherischen Auszüge wurden mit dem vorher abgehobenen, gelblichbraunen Öl vereinigt und mit Chlorcalcium getrocknet. Beim Abdestillieren des Äthers blieb 102,0 g dunkelgefärbtes Öl im Kolben zurück (d. i. 118% der theoretischen Ausbeute). Die eine Hälfte dieses rohen Aminobenzylcrotonsäurenitrils wurde mit verdünnter Schwefelsäure, die andere mit konzentrierter Salzsäure[1]) verseift.

Verseifung mit verdünnter Schwefelsäure: 51,0 g rohes Aminobenzylcrotonsäurenitril (1 Mol.) wurde dreimal hintereinander mit je 100,0 g und dann noch einmal mit 20,0 g 12-prozent. Schwefelsäure ($D = 1{,}083$) (320 g = 1,32 Mol.) je eine halbe Stunde lang durchgeschüttelt. Die Schwefelsäure färbte sich rot und nahm beträchtlich an Gewicht zu (die ersten

[1]) Vgl. Holtzwart, dies. Journ. [2] 39, 237 (1889).

3 Portionen um 10,0 bzw. 8,0 und 7,0 g). Dann wurde das Öl mit Natriumbicarbonatlösung und Wasser gewaschen, mit dem gleichen Volumen Äther verdünnt, mit Chlorcalcium getrocknet und destilliert (der Äther bei Atmosphärendruck, der Rückstand im Vakuum). Bei 17 mm und 80°—85° destillierte 18,0 g Benzyläthyläther, $C_6H_5.CH_2.O.C_2H_5$, über; dann folgte bei 17 mm und 166°—170° 5,0 g schwach gelb gefärbtes Benzylacetessigsäurenitril. Im Kolben blieb kein Rückstand zurück.

Verseifung mit konzentrierter Salzsäure: Die andere Hälfte des rohen Aminobenzylcrotonsäurenitrils (51,0 g = 1 Mol.) wurde mit 50,0 g (1,7 Mol.) konzentrierter Salzsäure ($D = 1{,}19$) geschüttelt; schon nach wenigen Minuten schied sich unter Erwärmung viel Salmiak ab. Nach halbstündigem Schütteln wurde Wasser zugesetzt, die wäßrige Schicht abgelassen und das Öl noch eine Viertelstunde lang mit 50,0 g konzentrierter Salzsäure geschüttelt. Weitere Verarbeitung des Öls wie oben. Bei der Fraktionierung destillierte auch hier zunächst viel Benzyläthyläther über (22,0 g; 16 mm; 80°—83°), dann von 165°—170° bei 16 mm 7,0 g schwach gelb gefärbtes Benzylacetessigsäurenitril; im Kolben blieb kein Rückstand. Das hier und bei der Verseifung mit verdünnter Schwefelsäure gewonnene Benzylacetessigsäurenitril, zusammen 12,0 g, wurde zusammengegossen und nochmals im Vakuum destilliert. Bei 12 mm destillierte von 155°—157° und von 157°—160° je 5,0 g; die erste Fraktion roch etwas nach Blausäure und war schwach gelblich, die zweite völlig farblos; n_D bei 14° 1,5262 bzw. 1,5278. Eine Probe der 2. Fraktion wurde analysiert:

0,3196 g gaben 21,5 ccm N bei 20° und 756 mm.

Gef. ($C_{11}H_{11}ON$) f. N (8,09) —0,47%.

Der hier gewonnene Benzyläthyläther erwies sich stickstofffrei (keine Berlinerblaureaktion) und wurde analysiert:

0,2090 g gaben 0,6045 g CO_2 und 0,1660 g H_2O.

Gef. ($C_9H_{12}O$) f. C (79,35) —0,47; f. H (8,89) ±0,00%.

Die beiden oben erwähnten aromatisch riechenden Benzyläthylätherfraktionen (18,0 g und 22,0 g) wurden vereinigt und bei Atmosphärendruck über freier Flamme destilliert. Von 183°—184° destillierte ein geringer Vorlauf (etwa 10% vom Ganzen; $n_D = 1{,}4969$ bei 14°), von 184°—185° der Rest

(n_D = 1,4983 bei 14°); im Kolben blieb kein bemerkenswerter Rückstand. Benzyläthyläther siedet bei 185°.[1])

Im vorliegenden Falle wurde aus 41,0 g Diacetonitril (100 Mol.) und 63,14 g Benzylchlorid (100 Mol.) 10,0 g Benzylacetessigsäurenitril (11 Mol.) und 40 g Benzyläthyläther (58 Mol.) gewonnen. Die Verseifung mit konzentrierter Salzsäure ist besser, als die mit verdünnter Schwefelsäure. Der hochsiedende Nachlauf, aus dem die bei 93° schmelzende Substanz isoliert werden konnte (vgl. S. 215), trat bei diesem Verfahren gar nicht auf.

3. Verfahren.

Die zeit- und materialraubende Darstellung und Isolierung des Diacetonitrils wurde bei folgendem Verfahren umgangen: In 580 g trockenes Benzol wurde 74,8 g Natriumdraht (200 Atome) eingepreßt; etwa eine Stunde später hatte die hierbei immer auftretende geringe Wasserstoffentwicklung aufgehört. Nun wurde der Kolben in Eis gestellt und durch den Rückflußkühler getrocknetes und frisch destilliertes Acetonitril in kleinen Portionen eingetragen (insgesamt 200,0 g = 300 Mol.). Durch andauerndes Kühlen mit Eis wurde der Kolbeninhalt dauernd auf niederer Temperatur gehalten; der Kühler war mit einem Chlorcalciumrohr verschlossen. Am nächsten Morgen war das Natrium zu einem weißen Pulver (äquimolekulares Gemisch von Cyannatrium und Diacetonitrilnatrium) zerfallen. Bei Zimmertemperatur wurde Benzylchlorid in kleinen Portionen eingetragen, ohne daß hierdurch eine äußerlich erkennbare Reaktion eintrat. Nachdem das Wasserbad auf 65° erwärmt worden war, kam die Reaktion unter Ammoniakentwicklung so energisch in Gang, daß der Kolben bei weiterem Benzylchloridzusatz mit Eis gekühlt werden mußte; im Ganzen wurde 411,27 g Benzylchlorid (200 Mol.) zugesetzt. Zum Schluß wurde der Kolbeninhalt im Wasserbade unter häufigem Umschütteln 6 Stunden lang im Sieden erhalten. Cyanammoniumkrystalle waren im Kühler nicht zu bemerken. Nach dem Erkalten wurde Wasser zugesetzt, bis die Salze gelöst waren; dann wurden die beiden Schichten getrennt und die wäßrige Lösung noch dreimal mit je 100 ccm Benzol aus-

[1]) Cannizzaro, J. Ber. 1856, S. 581.

geschüttelt. Nachdem die mit dem vorher abgehobenen Öl vereinigten Benzollösungen mit Chlorcalcium getrocknet waren, wurde die Hauptmenge des Benzols im Vakuum abdestilliert. Der Rückstand, ein dunkles Öl (428,0 g), wurde mit 350,0 g 37-prozent. Salzsäure (220 Mol.) in 2 Portionen von je 175,0 g je 10 Minuten und dann noch einmal mit 60 g 5 Minuten lang geschüttelt (gelinde Erwärmung, reichlicher Salmiakniederschlag). Das von der Salzsäure getrennte Öl (Verarbeitung der Salzsäure s. u.) wurde mehrere Male mit Natriumbicarbonatlösung und dann mit Wasser gewaschen, mit etwa dem gleichen Volumen Äther verdünnt, mit Chlorcalcium getrocknet und nach dem Abdestillieren des Äthers im Vakuum fraktioniert. Die erste Fraktion (70°—80° bei 13—14 mm; 148,0 g) war im wesentlichen Benzylchlorid[1]), die zweite (80°—150° bei 13 mm; 20,0 g; die Hauptmenge destillierte zwischen 108° und 115°) im wesentlichen Benzylcyanid[2]); dann folgte die Hauptmenge des Benzylacetessigsäurenitrils (150°—175° bei 13 mm; 75,0 g) und eine an Benzylacetessigsäurenitril noch recht reiche Fraktion (175°—200°; 13 mm; 31,0 g) und zum Schluß ein langsam zu einer butterweichen Krystallmasse erstarrender Nachlauf (200°—205° bei 13 mm; 20,0 g). Im Kolben blieb ein dicker, schwarzbrauner Rückstand (schätzungsweise 30 bis 40 g), der beim Erkalten krystallinisch erstarrte. Die bei 175°—200° siedende Fraktion lieferte bei nochmaliger Destillation 17,0 g Benzylacetessigsäurenitril (160°—175°; 13 mm), 5,0 g Nachlauf (175°—200°; 13 mm) und einen schwarzbraunen Rückstand im Kolben. Die beiden Benzylacetessigsäurenitrilfraktionen (75,0 g und 17,0 g) wurden zusammengegossen und nochmals fraktioniert. Bei 13 mm destillierte nach einem geringen Vorlauf (110°—155°; 4,0 g) von 158°—166° 68,0 g und von 166°—170° noch 20,0 g Benzylacetessigsäurenitril; Rückstand fast null. Beide Fraktionen (158°—170°) zeigten bei 18° $n_D = 1{,}5281$; eine Probe der Hauptfraktion wurde analysiert:

0,2669 g gaben 17,7 ccm N bei 22° und 754 mm.

Gef. ($C_{11}H_{11}ON$) f. N (8,09) —0,67%.

---

[1]) Nach Kahlbaum (Beilstein II, S. 46) Siedep. 69°—70° bei 13 bis 14 mm.

[2]) Nach Anschütz u. Berns [Ber. 20, 1390 (1887)] Siedep. 107,0° bis 107,4° bei 12 mm.

Der krystallinisch erstarrte Anteil des oben erwähnten Nachlaufs (200°—205° bei 13 mm) schmolz nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol bei 93°.

Bei diesem Versuche wurde also isoliert:

Benzylchlorid (unverändert zurückgewonnen) .	148,0 g = 72 Mol.
Benzylcyanid	20,0 g = 10,5 „
Benzylacetessigsäurenitril	88,0 g = 31,3 „ .

Die Ausbeute an Benzylacetessigsäurenitril ist demnach 31,3% der theoretischen. Die recht geringe Ausbeute an Benzylcyanid und die große Menge unverändert zurückgewonnenen Benzylchlorids zeigt deutlich, daß unter den hier gewählten Reaktionsbedingungen Benzylchlorid mit Cyannatrium viel langsamer reagiert, als mit Diacetonitrilnatrium.

Die vereinigten, schwach gelblich gefärbten, salzsauren Lösungen (s. o.) wurden noch an demselben Tage dreimal mit je 100 ccm Äther ausgeschüttelt. Die in der gewöhnlichen Weise verarbeiteten ätherischen Lösungen lieferten außer einigen Tropfen Vorlauf 4,0 g Benzylacetessigsäurenitril (Siedepunkt bei 13 mm 160°—170°; n_D = 1,5280 bei 18°).

Bei einem späteren, in noch größerem Maßstabe durchgeführten Versuche (92,2 g Na, 246,3 g Acetonitril, 506,0 g Benzylchlorid) wurde nur 57 g Benzylacetessigsäurenitril (16% der theoretischen Ausbeute) gewonnen; Grund dieser geringen Ausbeute unbekannt.

Von den hier besprochenen drei Verfahren zur Darstellung des Benzylacetessigsäurenitrils können die beiden ersten nicht empfohlen werden. Das erste (Diacetonitrilnatrium mit Benzylchlorid in Benzol) liefert nur 16%, das zweite (Diacetonitril, Benzylchlorid und Natriumäthylat in absolutem Alkohol) sogar nur 11% (berechnet auf Diacetonitril). Beim zweiten Verfahren ist der Hauptgrund der schlechten Ausbeute offenbar der Umstand, daß die Hauptmenge des Natriums (58%) in Form von Natriumäthylat und nicht als Diacetonitrilnatrium mit dem Benzylchlorid (unter Bildung von Benzyläthyläther) reagiert. Das dritte Verfahren, bei welchem Diacetonitril gar nicht isoliert wird, ist vor der Hand das beste; es lieferte einmal 31%, ein anderes Mal nur 16% (aber berechnet auf Acetonitril). Die Verseifung des Aminobenzylcrotonsäure-

nitrils zum Benzylacetessigsäurenitril scheint am besten mit überschüssiger, konzentrierter Salzsäure zu gelingen.

Benzylacetessigsäurenitril ist bisher noch nicht im analysenreinen Zustande dargestellt worden. Analysen s. S. 214, 217 und 219. Die reinsten, bisher dargestellten Proben waren farblos, ihr Geruch erinnerte an den der Brenztraubensäure; $D_{20} = 1{,}0712$; $n_D = 1{,}526$—$1{,}528$ bei Zimmertemperatur. Der aus den oben mitgeteilten Beobachtungen graphisch interpolierte Siedepunkt liegt bei 12 mm und 159°, bei 26 mm und 179,5°. Metallisches Natrium wird bei Zimmertemperatur von Benzylacetessigsäurenitril unter träger Gasentwicklung angegriffen, die beim Erwärmen lebhafter wird; das Metall überzieht sich mit einer weißen Kruste, und schließlich erstarrt die ganze Masse zu einem gelblichen Krystallbrei.

Einwirkung von Hydroxylamin auf Benzylacetessigsäurenitril (Diss. Schenke).

Eine Lösung von 1,7 g Benzylacetessigsäurenitril (1 Mol.) in 15 ccm absolutem Alkohol wurde unter Kühlung mit erkalteten Lösungen von 1,5 g salzsaurem Hydroxylamin (2,2 Mol.) in 50 ccm Wasser und 3,5 g Kali (6 Mol.) in 6,0 ccm Wasser versetzt. Nach zweistündigem Kochen am Rückflußkühler (hierbei keine Ammoniakentwicklung) wurde der noch warme Kolbeninhalt in 50 ccm Wasser gegossen. Die zunächst milchig getrübte Flüssigkeit klärte sich in einigen Stunden unter Abscheidung eines weißen Krystallpulvers. Nachdem die Lösung mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert war, sammelten sich an der Oberfläche schwach gelblich gefärbte Nadeln, die am nächsten Tage abfiltriert wurden; Ausbeute 1,5 g = 79% der theoretischen. Bei dem recht verlustreichen Umkrystallisieren aus siedendem Alkohol wurden große, weiße Nadelbüschel (0,5 g) gewonnen, die bei 76° zu einer hellen, durchsichtigen Flüssigkeit schmelzen. Die Analyse führt zur Reaktionsgleichung:

$$CH_3.CO.CH(C_7H_7).CN + H_2N.OH = H_2O + C_{11}H_{12}ON_2.$$

0,1294 g gaben 17,0 ccm N bei 19° und 766 mm.

Gef. ($C_{11}H_{12}ON_2$) f. N (14,90) +0,25%.

Semicarbazon des Benzylacetessigsäurenitrils (Diss. Schenke),

$CH_3.C<^{CH(CH_2.C_6H_5).CN}_{N.NH.CO.NH_2}$; $C_{12}H_{14}ON_4$ = 230,2.

Zu einer Lösung von 2,8 g Benzylacetessigsäurenitril (1 Mol.) in 10 ccm Eisessig wurde eine Lösung von 2,0 g salzsaurem Semicarbazid (1,1 Mol.) und 2,0 g Kaliumacetat (1,25 Mol.) in wenig Wasser gegeben. Sofort fielen weiße, viereckige Blättchen aus, deren Menge sich bei Wasserzusatz vermehrte. Der Niederschlag wurde aus siedendem Alkohol umkrystallisiert; weiße, anscheinend rechteckige Blättchen; Ausbeute 1,7 g = 45% der theoretischen.

0,1312 g gaben 0,3022 g CO_2 und 0,0748 g H_2O.
0,1497 g gaben 33,3 ccm N bei 24° und 752 mm.

Gef. ($C_{12}H_{14}ON_4$) f. C (62,55) +0,27; f. H (6,13) +0,25; f. N (24,34) +0,21%.

Das Semicarbazon schmilzt bei 168° ohne Gasentwicklung zu einer hellgelben Flüssigkeit. Beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure entsteht eine klare Lösung, die nach dem Übersättigen mit Alkali bei Zimmertemperatur Fehlingsche Lösung schnell zu Kupferoxydul reduziert. Erwärmt man dagegen das Semicarbazon kurze Zeit mit verdünnter Natronlauge, so entsteht keine klare Lösung, die bei Zimmertemperatur Fehlingsche Lösung nicht reduziert; ob bei dem Erwärmen mit Natronlauge das Semicarbazon sich zu einem Pyrazolderivat umlagert, ist noch nicht untersucht.

Meinem Assistenten, Herrn Dr. Gert, danke ich bestens für seine Hilfe bei einigen der hier beschriebenen Versuche.

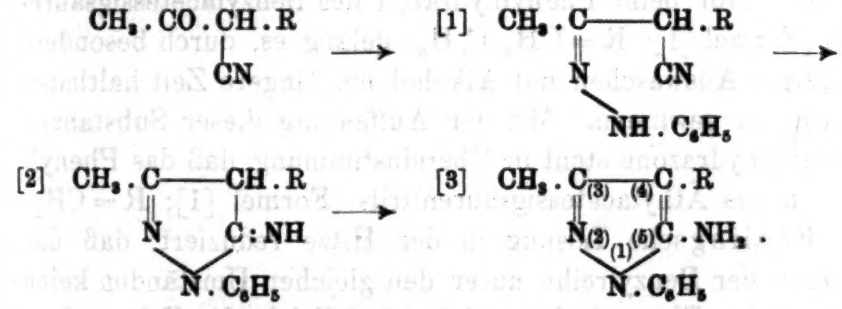
129. Über 4-Alkyl-5-aminopyrazole;

von

Ernst Mohr.

Theoretischer Teil.

In der vorhergehenden Mitteilung berichtete ich[1]) über einige Monoalkylacetessigsäurenitrile oder α-Cyanketone, $CH_3.CO.CH(R).CN$, die ich mit den Herren L. Kraft, E. Marx, G. Warnecke, W. Schenke, L. Schmidt und F. Meyer dargestellt und untersucht hatte. Diese Cyanketone liefern mit Phenylhydrazin[2]) die im experimentellen Teil beschriebenen, unbeständigen Phenylhydrazone [1], die durch Salzsäure leicht und glatt in 1-Phenyl-3-methyl-4-alkyl-5-aminopyrazole [3] umgelagert werden:



Auch an diesen Versuchen beteiligten sich die oben bereits erwähnten Herren; ihr Anteil ergibt sich aus den Hinweisen im experimentellen Teil.

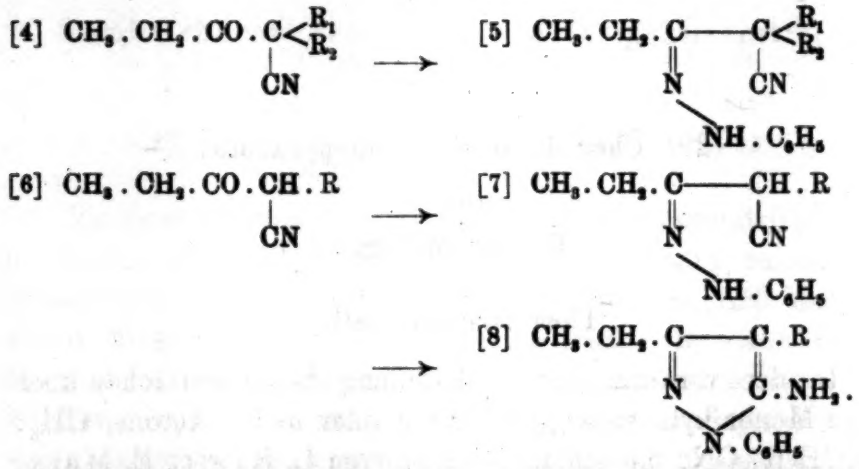
Bouveault[3]) hat vor längerer Zeit angegeben, daß nur die in α-Stellung dialkylierten α-Cyanketone [4] mit Phenylhydrazin Phenylhydrazone [5] geben, daß aber α-Cyanketone vom Typus [6] statt der zu erwartenden Phenylhydrazone [7] die isomeren Aminopyrazole [8] liefern:

---

[1]) Dies. Journ. [2] 90, 189 (1914).

[2]) Über ähnliche Versuche mit Hydrazin s. E. von Meyer, dies. Journ. [2] 90, 1 (1914).

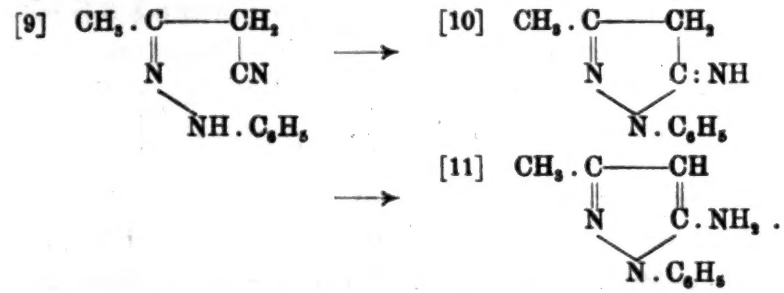
[3]) Bouveault, Compt. rend. 111, 572 (1890).



Schon v. Walther und O. Seidel haben gezeigt[1]), daß die Bouveaultsche Regel nicht stimmt; auch in den meisten der von uns untersuchten Fälle konnten die Phenylhydrazone [1] bei Ausschluß von Säuren leicht isoliert werden. Die meisten krystallisieren gut; sie sind weiß mit schwachem Stich ins Gelbliche, verschmieren aber meist schon im Laufe weniger Stunden. Nur beim Phenylhydrazon des Benzylacetessigsäurenitrils (Formel [1]; $R = CH_2.C_6H_5$) gelang es, durch besonders sorgfältiges Auswaschen mit Alkohol ein längere Zeit haltbares Präparat zu gewinnen. Mit der Auffassung dieser Substanzen als Phenylhydrazone steht in Übereinstimmung, daß das Phenylhydrazon des Äthylacetessigsäurenitrils (Formel [1]; $R = CH_2.CH_3$) Fehlingsche Lösung in der Hitze reduziert; daß das Analogon der Benzylreihe unter den gleichen Umständen keine reduzierenden Eigenschaften zeigt, ist vielleicht die Folge seiner geringeren Löslichkeit, vielleicht auch die Folge der in diesem Falle sicher nachgewiesenen Umlagerung in das Aminopyrazol [3] unter der Einfluß der heißen Alkalilauge. Auch der Umstand, daß bei der Umlagerung der Phenylhydrazone [1] in die Aminopyrazole [3] mittels heißer, verdünnter Salzsäure der charakteristische Cyanketongeruch gelegentlich beobachtet wurde, spricht wohl für die hier dargelegte Auffassung dieser Substanzen als Phenylhydrazone [1]. Hiernach sollte man erwarten, daß diese Phenylhydrazone [1] und die aus ihnen entstehenden Aminopyrazole [3] weitgehende Ähnlichkeit mit dem Cyanaceton-

[1]) v. Walther, dies. Journ. [2] 55, 137 (1897); O. Seidel, dies. Journ. [2] 58, 129 (1898); vgl. auch dies. Journ. [2] 79, 2 ff. (1909).

phenylhydrazon [9] und dem 1-Phenyl-3-methyl-5-aminopyrazol [11] aufweisen:

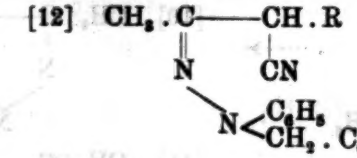


Das trifft auch in mancher Hinsicht zu; in einigen Punkten finden sich aber auch auffällige Unterschiede. So färbt sich z. B. das Cyanacetonphenylhydrazon [9] mit kalter konzentrierter Salzsäure blutrot[1]), die Phenylhydrazone der Monoalkylacetessigsäurenitrile [1] aber nur citronengelb; ferner sind die meist leicht verschmierenden Phenylhydrazone von der Formel [1] weiß, oder fast weiß, während das des Cyanacetons [9] viel intensiver, citronen- bis orangegelb gefärbt ist und nicht verschmiert.[2]) In diesem Zusammenhang sei auch daran erinnert, daß die Monoalkylacetessigsäurenitrile, $CH_3.CO.CH(R).CN$, durchaus nicht die auffallend große Neigung des Cyanacetons, $CH_3.CO.CH_2.CN$, zur Polymerisation zeigen[3]), und daß das in Stellung 4 nicht substituierte Aminopyrazol [11] sich in einigen wichtigen Punkten recht auffällig von den 4-Alkyl-5-aminopyrazolen [3] unterscheidet (vgl. spätere Mitteilung). Der Eintritt eines Alkyls zeigt hier also einen überraschenden Einfluß, der in einigen Fällen nicht klar und einleuchtend gedeutet werden kann.

Die Umlagerung der Phenylhydrazone [1] in die Aminopyrazole [3] wurde meist durch Erwärmen mit verdünnter Salzsäure ausgeführt; auch hier genügt, ebenso wie beim Phenylhydrazon des Cyanacetons [9], ganz kurzes Aufkochen oder Erwärmen auf dem Dampfbad. Wenn die oben angeführte Formulierung der Umlagerung (Formel [1], [2] und [3]) richtig ist, ist zu erwarten, daß Phenhylbenzylhydrazone von der Formel [12] mit heißer Salzsäure sich nicht isomerisieren,

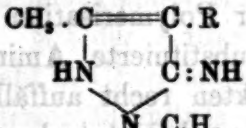
[1]) Dies. Journ. [2] 79, 2 (1909).
[2]) Dies. Journ. [2] 79, 2, 12, 13 (1909).
[3]) Vorhergehende Mitteilung, S. 194.

denn hier fehlt das zur Umlagerung und Ringschließung unentbehrliche, am Stickstoff sitzende Wasserstoffatom[1]):

[12] 

Mit dieser Erwartung stimmt das Verhalten des Benzylphenylhydrazons des Äthylacetessigsäurenitrils (Formel [12]; $R = C_2H_5$) überein; denn durch heiße, verdünnte Salzsäure wird sofort das Cyanketon abespalten. Eine genauere Untersuchung dieser Benzylphenylhydrazone [12] scheiterte leider an der Schwierigkeit ihrer Darstellung.

Die Konstitution der hier zu besprechenden Aminopyrazole [3] steht insofern noch nicht ganz sicher fest, als diesen Substanzen statt oder neben der Aminopyrazolformel [3] wohl auch die Iminopyrazolonformel [2] zukommt. Die von uns untersuchten Reaktionen, z. B. die Azofarbstoffbildung (s. spätere Mitteilung), sprechen für die erstere [3], einige Beobachtungen von Michaelis und Schäfer[2]) für die letztere [2]. Die auch noch mögliche Iminoantipyrinformel



in die Diskussion zu ziehen, liegt keine Veranlassung vor. Die Verhältnisse scheinen hier also ganz ähnlich zu liegen, wie beim 1-Phenyl-3-methyl-5-aminopyrazol [11], welches je nach den Reaktionsbedingungen entweder als Aminopyrazol [11] oder als Iminopyrazolon [10] oder gleichzeitig nach beiden Formeln reagiert.[3]) Desmotropisomere Formen wurden bei den Aminopyrazolen noch nicht gefunden, vielleicht weil noch nicht mit den richtigen Methoden nach ihnen gesucht wurde.

Das erste, aus einem Dinitril bzw. Cyanketon dargestellte

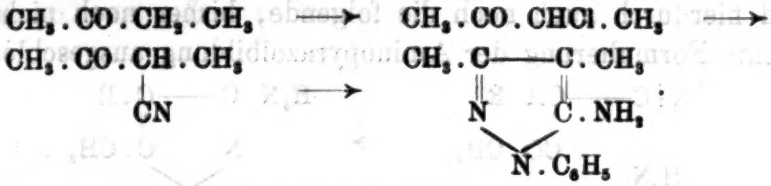
---

[1]) Einen ähnlichen Versuch mit einem Diphenylhydrazon hat O. Seidel bereits früher durchgeführt; vgl. dies. Journ. [2] 58, 149 (1898).

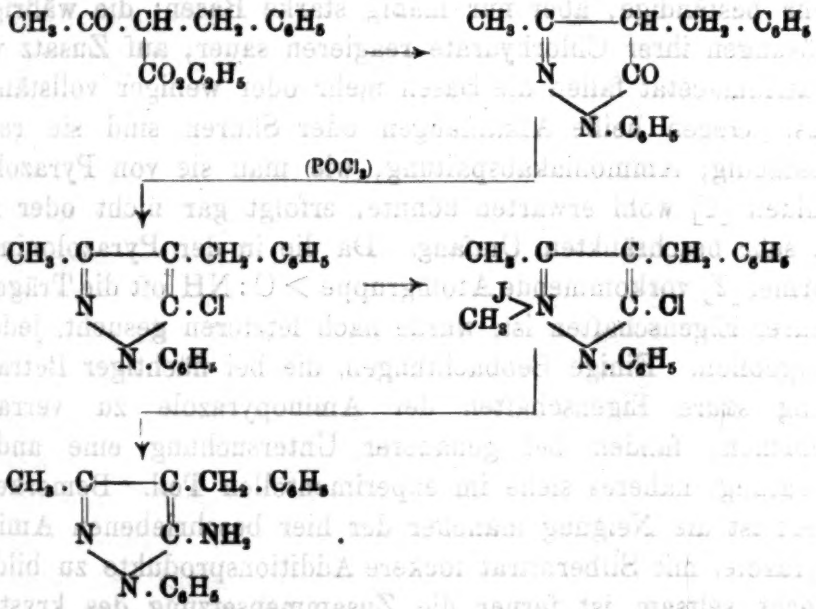
[2]) Michaelis u. Schäfer, Ann. Chem. 397, 121, 134 (1913).

[3]) Dies. Journ. [2] 79, 3 u. ff. (1909) u. Michaelis u. Brust, Ann. Chem. 339, 134 (1905); Michaelis u. Schäfer, Ann. Chem. 397, 119 (1913).

5-Aminopyrazol gewann Bouveault[1]), vom Propionitril ausgehend (s. o.; [6] bis [8]; $R = CH_3$). Bald darauf wurde das 1-Phenyl-3,4-dimethyl-5-aminopyrazol von Vladesco[2]), allerdings in unreinem Zustande, auf folgendem Wege gewonnen:



Einige der hier beschriebenen Aminopyrazole stellte Michaelis[3]) mit seinen Schülern aus Pyrazolonen nach folgender Methode dar:



Aus der Identität der so aus Pyrazolonen gewonnenen Aminopyrazole und der von uns aus den Cyanketonen dargestellten Substanzen [3] folgt, daß bei der Alkylierung des Acetodinitrils genau wie bei der des Acetessigesters das Alkyl an das α-Kohlenstoffatom tritt:

$CH_3.C(NH_2):CH.CN \rightarrow CH_3.C(NH_2):C(R).CN \rightarrow CH_3.CO.CH(R).CN$

$CH_3.CO.CH_2.CO_2C_2H_5 \rightarrow CH_3.CO.CH(R).CO_2C_2H_5$.

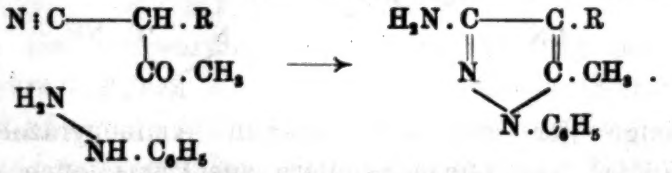
---

[1]) Bouveault, Compt. rend. **111**, 572 (1890); Ber. **23**, R, 732; Bull. soc. chim. [3] **4**, 647 (1890).

[2]) Vladesco, Bull. soc. chim. [3] **6**, 807 (1891); Ber. **25**, R, 164.

[3]) Vgl. z. B.: Michaelis, Voss u. Greiss, Ber. **34**, 1307 (1901); Michaelis u. Preuner, Ann. Chem. **339**, 156 (1905).

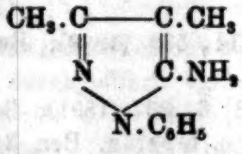
Dieser Konstitutionsbeweis der Aminoalkylcrotonsäurenitrile und α-Cyanketone ist unabhängig von den früher auf diesem Gebiete geführten und stützt sich auf Beobachtungen an besonders bequem zu bearbeitenden Substanzen. Außerdem wird hierdurch auch noch die folgende, bisher noch nicht erwähnte Formulierung der Aminopyrazolbildung ausgeschlossen:



Die 1-Phenyl-3-methyl-4-alkyl-5-aminopyrazole [3] sind sehr beständige, aber nur mäßig starke Basen; die wäßrigen Lösungen ihrer Chlorhydrate reagieren sauer, auf Zusatz von Natriumacetat fallen die Basen mehr oder weniger vollständig aus. Gegen heiße Alkalilaugen oder Säuren sind sie recht beständig; Ammoniakabspaltung, wie man sie von Pyrazolonimiden [2] wohl erwarten könnte, erfolgt gar nicht oder nur in sehr beschränktem Umfang. Da die in der Pyrazolonimidformel [2] vorkommende Atomgruppe $>C:NH$ oft die Trägerin saurer Eigenschaften ist, wurde nach letzteren gesucht, jedoch vergeblich. Einige Beobachtungen, die bei flüchtiger Betrachtung saure Eigenschaften der Aminopyrazole zu verraten schienen, fanden bei genauerer Untersuchung eine andere Deutung; näheres siehe im experimentellen Teil. Bemerkenswert ist die Neigung mancher der hier beschriebenen Aminopyrazole, mit Silbernitrat lockere Additionsprodukte zu bilden. Recht seltsam ist ferner die Zusammensetzung des krystallbenzolhaltigen 1-Phenyl-3-methyl-4-äthyl-5-aminopyrazols: $6\,C_{12}H_{15}N_3 + C_6H_6$. Über das Verhalten gegen salpetrige Säure wird später berichtet.

Experimenteller Teil.

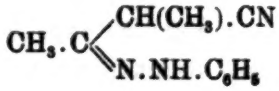
1-Phenyl-3,4-dimethyl-5-aminopyrazol [Diss. Marx[1])],



; $C_{11}H_{13}N_3 = 187{,}1$.

[1]) Dissertation, Heidelberg 1903.

Das in der Überschrift genannte Aminopyrazol kann auf zwei Wegen gewonnen werden: entweder aus krystallisiertem Aminomethylcrotonsäurenitril oder aus Methylacetessigsäurenitril mit Phenylhydrazin. Das in der ersten Reaktionsphase vermutlich entstehende Phenylhydrazon,



konnte trotz mehrfacher Änderung der Versuchsbedingungen weder aus Aminomethylcrotonsäurenitril mit Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung oder bei Abwesenheit von Alkohol, noch aus Methylacetessigsäurenitril und Phenylhydrazin in alkoholischer oder essigsaurer Lösung bei 100°—150° in reinem Zustande gewonnen werden. In mehreren Fällen, z. B. bei den Versuchen in essigsaurer Lösung, war offenbar ein großer Teil des Produktes bereits in das isomere Aminopyrazol umgelagert. Zur völligen Umwandlung trägt man das „Phenylhydrazon" oder seine alkoholische Lösung in einen mäßigen Überschuß 3- bis 5-fach normaler Salzsäure ein und erwärmt, bis alles klar gelöst ist. Hierbei tritt der Cyanketongeruch nicht oder nur schwach auf; die klare salzsaure Lösung reduziert nach Zusatz überschüssigen Alkalis Fehlingsche Lösung nur ganz schwach. Das „Phenylhydrazon" wird also durch die warme, verdünnte Salzsäure nur in geringem Maße oder gar nicht in Phenylhydrazin und Cyanketon hydrolytisch gespalten. Die Lösung des Aminopyrazolchlorhydrats wird bis zum dicken, braunen Sirup eingedampft, der beim Erkalten zu einem braunen, strahlig-krystallinischen Kuchen erstarrt. Man löst dieses wasserfreie Chlorhydrat in wenig Wasser und setzt nicht zu verdünnte Natronlauge im Überschuß zu. Hierbei fällt die freie Base im ersten Moment ölig aus, erstarrt aber meist sehr schnell zu einer krystallinischen, meist nur schwach gefärbten Masse. Ausbeute: 80—90% der theoretischen. Zur Reinigung wird die Base aus Wasser umkrystallisiert (50—70 g Wasser pro 1 g Base) oder im Vakuum destilliert. Hierbei geht die reine Base als fast farbloses, wasserhelles Öl über, das in der Vorlage schnell und vollkommen zu einer weißen Krystallmasse erstarrt.

0,2632 g gaben 0,6782 g CO_2 und 0,1720 g H_2O.
0,1448 g gaben 28,5 ccm N bei 15° und 751 mm.

Gef.[1]) ($C_{11}H_{13}N_3$) f. C (70,54) —0,26; f. H (7,00) +0,31; f. N (22,46) +0,20%.

1-Phenyl-3,4-dimethyl-5-aminopyrazol ist eine farblose Krystallmasse, die bei 105°—106° schmilzt (nach Michaelis[2]) und Brust bei 102°). Bei 20 mm siedet es bei 206,5°; zwischen 16 und 32 mm steigt der Siedepunkt um 1,0° pro 1 mm. Bei 753 mm destilliert die Base unzersetzt bei 336° bis 338° (korrigiert nach Benzophenon); nach Michaelis und Brust liegt der korrigierte Siedepunkt bei 336°. Vladesco beschreibt (a. a. O.) sein (offenbar unreines) Aminopyrazol als ein gelbes, zwischen 305° und 315° siedendes, langsam erstarrendes Öl. Den Schmelzpunkt scheint Vladesco nicht bestimmt zu haben. Die reine Base ist in kaltem Wasser nur wenig löslich, etwa 0,37 g in 100 ccm; aus der heiß gesättigten wäßrigen Lösung fällt sie beim Erkalten in langen, farblosen Prismen aus. Bei Zimmertemperatur ist sie in Alkohol und Äther leicht löslich, etwas weniger leicht in Benzol. Beim Eindunsten der alkoholisch-ätherischen Lösung bilden sich große, farblose, rechteckige oder sechsseitige Tafeln, die parallel zu den längsten Kanten gestreift, optisch zweiachsig und wahrscheinlich monoklin sind. Die Lösung von 0,7266 g Aminopyrazol in thiophenfreiem Benzol wurde im Vakuumexsiccator bis zur Gewichtskonstanz eingedunstet (glänzend weiße Blättchen vom Schmp. 105°); Gewichtszunahme: 0,0020 g = 0,28%; für die Addition von $^1/_6$ Molekül Benzol[3]) berechnet sich eine Gewichtszunahme von 6,94%. Die Base lagert also kein Benzol an.

Das reine Aminopyrazol ist bei Zimmertemperatur im öligen, nicht krystallisierten Zustande in Wasser natürlich leichter löslich, als die krystallisierte Base. 2,5 MM wasserfreies Aminopyrazolchlorhydrat (0,5592 g) wurde in 10 ccm Wasser gelöst und mit der zur Neutralisation der Salzsäure

[1]) Betr. dieser Bezeichnungsweise s. J. Bredt, dies. Journ. [2] 83, 397 (1911).

[2]) Michaelis u. Brust, Ann. Chem. 339, 150 (1905).

[3]) Vgl. das Additionsprodukt aus 6 Molekülen 1-Phenyl-3-methyl-4-äthyl-5-aminopyrazol und 1 Molekül Benzol.

gerade ausreichenden Menge passend verdünnter Natronlauge (25,0 ccm 0,1-fach normaler Natronlauge, verdünnt mit 60 ccm Wasser) versetzt. Die Base wurde nicht ausgefällt. Nachdem drei Tage später in die vollkommen klare Lösung[1]) einige Kryställchen des Aminopyrazols eingetragen waren, schieden sich im Laufe von 12—24 Stunden farblose, rechteckige Blättchen ab, und zwar 0,1171 g = 25 % der in der angewandten Substanzmenge enthaltenen Base. Führt man den Versuch in konzentrierterer Lösung aus, so beginnt die Ausscheidung der krystallisierten Base von selbst oft schon nach kurzer Zeit. Natürlich kann man bei diesen Versuchen die verdünnte Natronlauge durch verdünnte Baryum-, Strontium- oder Calciumoxydhydratlösungen ersetzen. Wenn man den Versuch schnell genug ausführt, scheidet sich die freie Base im ersten Moment ölig aus, löst sich aber sofort im Überschuß des Fällungsmittels wieder auf, um später spontan oder nach der Impfung langsam auszukrystallisieren. Die hier besprochenen Erscheinungen treten bei einigen der höheren Homologen noch stärker auf und können bei flüchtiger Betrachtung zu dem Irrtum verleiten, daß diese Basen unter Umständen in verdünnten Alkalien sich lösen, also saure Eigenschaften (etwa infolge intramolekularer Umlagerung) zeigen. Zweifellos ist die richtige Deutung die oben gegebene rein physikalische. Man kann nämlich solche Lösungen, die übersättigt sind hinsichtlich der krystallisierten, aber ungesättigt hinsichtlich der unterkühlten, flüssigen Base, auch in der Weise bereiten, daß man eine Probe der freien Base in nicht zu wenig kochendem Wasser auflöst und unter Ausschluß von Krystallkeimen erkalten läßt. Zu dem oben erwähnten Irrtum könnte vielleicht auch die Tatsache verleiten, daß sich das hier besprochene Aminopyrazol und seine Homologen bei Zimmertemperatur in konzentriertem, wäßrigem Ammoniak viel reichlicher lösen, als in reinem Wasser. Diese Erscheinung findet man aber auch bei anderen Basen, die in wäßrig-ammoniakalischer Lösung sicher keine sauren Eigenschaften entwickeln können; z. B. löst 100 g konzentriertes, wäßriges Ammoniak ($D = 0{,}901$ bei 15°) beim Schütteln bei Zimmertemperatur 12,6 g Phenylhydrazin oder 8,2 g Anilin,

[1]) Konzentration derselben: etwa 26,3 Millimol (d. i. 4,9 g) Base in 1 Liter Wasser.

während 100 g Wasser nur 3,2 g Anilin zu lösen vermag. Diese Erscheinung dürfte also wohl bei vielen organischen Basen zu finden sein[1]) und darf im vorliegenden Falle nicht als Folgeerscheinung einer Umlagerung der Aminopyrazolbase in ein saures Desmotropisomeres gedeutet werden. In nicht zu verdünnten wäßrigen Alkalilaugen löst sich das Aminopyrazol gar nicht, in verdünnter kalter Salzsäure leicht und schnell. Das Aminopyrazol ist recht beständig; an der Luft färbt es sich nur langsam. 1,0 g Base (5,3 MM)[2]) wurde mit 40 ccm normaler Kalilauge 10 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht; hierbei entwickelte sich nur wenig Ammoniak (schwache Bläuung des Lackmuspapiers oben im Kühler). Beim Erkalten erstarrte die Base zu einer bräunlichen, krystallinischen, bei 104° schmelzenden Masse. Ebenso gering ist die Ammoniakabspaltung in siedender Salzsäure: eine Lösung von 2,0 g Base (10,7 MM) in 50 ccm 4,17-fach normaler Salzsäure (209 MM) wurde 10 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht. Die eingedampfte, gelbbraune Lösung wurde alkalisch gemacht und gekocht. Die übergehenden Dämpfe wurden in salmiakfreier Salzsäure aufgefangen. Beim Eindampfen der vorgelegten Salzsäure hinterblieb eine sehr geringe Menge Salmiak (mit $PtCl_4$: Oktaeder).

Verreibt man eine kleine Probe des Aminopyrazols in der Porzellanschale mit einigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure und gibt einige Körnchen Natriumnitrit hinzu, so wird die Flüssigkeit intensiv gelb. Die mit etwas Wasser in ein Reagensglas gespülte Lösung wird beim Erwärmen blutrot, zweifellos infolge Bildung des Dimethylpyrazobenzotriazins (vgl. spätere Mitteilung); auf Zusatz von Alkali wird sie farblos und scheidet einen meist schmutzig bräunlichgelben, in Äther leicht löslichen Niederschlag ab.

Salze und andere Derivate des 1-Phenyl-3,4-dimethyl-5-aminopyrazols (Diss. Marx).

Es existiert ein wasserhaltiges Chlorhydrat, $C_{11}H_{13}N_3 + HCl + {}^1/_2H_2O$, und ein wasserfreies Salz, $C_{11}H_{13}N_3 + HCl$ (= 223,6).

[1]) M. Scholtz, Arch. Pharm. 250, 418 (1912).

[2]) MM ist Abkürzung für Millimol.

Beim Einleiten von trockenem Chlorwasserstoffgas in die ätherische Lösung der Base fiel ein weißer Krystallbrei aus, der abgesaugt und mit Äther gewaschen, dann in möglichst wenig absolutem Alkohol gelöst und mit (nicht entwässertem) Äther bis zur beginnenden Trübung versetzt wurde; binnen kurzem fielen lange, farblose, glasglänzende Nadeln aus. Ausbeute: 95% der theoretischen. Das mit Äther gewaschene Salz wurde lufttrocken sofort untersucht.

0,1716 g gaben 27,9 ccm N bei 26° und 758 mm.

0,6333 g gaben mit Silbernitrat in schwach salpetersaurer Lösung 0,3780 g AgCl.

0,5348 g verloren beim Trocknen im Vakuumexsiccator über H_2SO_4 bis zur Gewichtskonstanz 0,0200 g.[1])

Gef. ($C_{11}H_{14}N_3Cl + \frac{1}{2} H_2O$) f. N (18,07) −0,17; f. Cl (15,24) −0,48; f. $\frac{1}{2} H_2O$ (3,87) −0,13%.

Das lufttrockene, krystallwasserhaltige Salz sintert bei 65° zusammen und ist bei 70°—71° zu einer farblosen Flüssigkeit geschmolzen; es verliert sein Krystallwasser im Vakuumexsiccator in 24 Stunden vollkommen. Das bis zur Gewichtskonstanz im Exsiccator getrocknete Salz schmilzt bei 155°.

Beim Eindampfen der wäßrig-salzsauren Lösung des Aminopyrazols auf dem Wasserbade erhält man zunächst das wasserhaltige Salz, häufig vermischt mit dem wasserfreien (Schmelzpunkt meist sehr unscharf zwischen 70° und 155°); auch dieses Salz wird im Exsiccator wasserfrei und schmilzt dann bei 155°.

Aus 1,8725 g destillierter Base wurden so 2,2361 g wasserfreies Salz gewonnen (weiße, seideglänzende Krystallmasse vom Schmp. 155°); Gewichtszunahme 19,42% (ber. 19,49%).

0,1440 g gaben 23,6 ccm N bei 15° und 750 mm.

0,1538 g gaben 25,5 ccm N bei 16° und 754 mm.

0,2222 g gaben mit $AgNO_3$ in schwach salpetersaurer Lösung 0,1414 g AgCl.

0,1792 g verbrauchten 7,95 ccm 0,1-normaler $AgNO_3$-Lösung.

Gef. ($C_{11}H_{14}N_3Cl$) f. N (18,80) +0,05; +0,28; f. Cl (15,86) −0,12; −0,13%.

Das salzsaure Salz hält sich beim Aufbewahren unverändert rein weiß; in Wasser ist es außerordentlich leicht löslich, so

[1]) In der Marxschen Dissertation steht (S. 54) offenbar infolge eines Druckfehlers 0,2000 g statt 0,0200 g.

daß es daraus kaum umkrystallisiert werden kann. Die wäßrige Lösung reagiert stark sauer und gibt mit Platinchlorid und Quecksilberchlorid krystallinische Niederschläge. Bei der Vakuumdestillation zersetzt sich das krystallwasserhaltige Chlorhydrat. Zuerst destilliert Salzsäure ab; später geht bei 204° bis 207° und 17 mm ein sehr dickflüssiges, gelbes Öl über, das erst nach einigen Monaten vollständig krystallinisch erstarrte (Schmp. 62°—65°), bisher aber nicht näher untersucht wurde. Michaelis und Brust geben (a. a. O.) dem Chlorhydrate vom Schmp. 70° die Formel des krystallwasserfreien Salzes und erwähnen das bei 155° schmelzende Chlorhydrat gar nicht. Der Widerspruch mit den obigen Angaben ist wohl so zu deuten, daß die genannten Autoren das Salz nach der Schmelzpunktsbestimmung im Exsiccator aufbewahrten (wobei das sehr locker gebundene Krystallwasser entwich) und dann analysierten.

Platindoppelsalz, $(C_{11}H_{13}N_3 + HCl)_2 + PtCl_4 = 784{,}2$. Eine Lösung von 1,0 g Aminopyrazolchlorhydrat in 15 ccm Wasser wurde mit etwas Salzsäure und dann mit Platinchloridlösung versetzt; sofort fielen orangegelbe, glänzende Nädelchen aus, welche bald trüber wurden und in dunkelbraune, dicke Prismen übergingen. Sowohl die Nadeln als auch die Prismen schmelzen bei 192°—193° unter Gasentwicklung. Das Salz konnte nicht umkrystallisiert werden; es zersetzt sich anscheinend in kochendem Wasser.

0,2100 g gaben 0,0526 g Pt.
Gef. $(C_{22}H_{28}N_6Cl_6Pt)$ f. Pt (24,89) +0,16%.

Das Sulfat des Phenyldimethylaminopyrazols ist, ähnlich dem des Anilins, in Wasser ziemlich schwer löslich; farblose Nadeln vom Schmp. 190°.

Das Pikrat (aus Base und Pikrinsäure in alkoholischer Lösung) bildet feine, grünlichgelbe, in Wasser schwer lösliche Nädelchen; umkrystallisierbar aus verdünntem Alkohol; beginnt bei 135° zu erweichen und schmilzt bei 137° unter Braunfärbung (nach Michaelis [a. a. O.] bei 137°—138°); verpufft auf dem Platinblech, jedoch ohne Knall.

0,1520 g gaben 27,4 ccm N bei 22° und 760 mm.
Gef. $(C_{17}H_{16}O_7N_6)$ f. N (20,20) +0,12%.

Verhalten der Base gegen Essigsäure: In Eisessig löst sich das Aminopyrazol bei Zimmertemperatur glatt auf. In

wäßriger Lösung ist die Hydrolyse des Acetats beträchtlich: aus einer Lösung von 0,55 g wasserfreiem Chlorhydrat (1 Mol.) in 20 ccm Wasser schied sich auf Zusatz einer Lösung von 0,34 g krystallwasserhaltigem Natriumacetat (1 Mol.) ein Teil der freien Base zunächst ölig ab, ging beim Umschütteln vollkommen klar in Lösung und fiel dann nach kurzer Zeit in weißen Nädelchen wieder aus (0,21 g = 45% der Gesamtmenge). Diese Nadeln waren reine Aminopyrazolbase (Schmp. 105°; Kakodylreaktion negativ). Die Angabe von Vladesco, daß das Acetat von Wasser nicht zerlegt werde, trifft also nicht zu.

Zur Darstellung des Benzoylderivats wurden 0,9 g Base (1 Mol.) mit 0,8 g Benzoylchlorid (etwas mehr als 1 Mol.) und 2 ccm Natronlauge in der Reibschale verrieben, bis der Geruch des Benzoylchlorids verschwunden war. Das Reaktionsprodukt (weißer Brei) wurde mit Wasser gewaschen, auf Ton getrocknet, aus verdünntem Alkohol und dann noch aus Benzol umkrystallisiert.

0,1576 g gaben 20,4 ccm N bei 18° und 742 mm.
0,0984 g gaben 12,8 ccm N bei 23° und 751 mm.
0,1822 g gaben 0,3582 g CO_2 und 0,0692 g H_2O.

Gef. ($C_{18}H_{17}ON_3$) f. C (74,18) —0,28; f. H (5,89) —0,03; f. N (14,44) +0,08; —0,02.

Weiße, glänzende Nädelchen vom Schmp. 196°; löslich in kalter, verdünnter Schwefelsäure, aus dieser Lösung durch Alkalilauge fällbar. Der Sitz der basischen Eigenschaften dieses Benzoylderivates ist offenbar der Pyrazolkern; ist doch auch das 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon trotz seiner Phenolnatur noch so stark basisch, daß es sich in Säuren löst, ein Chlorhydrat und ein Platindoppelsalz liefert.[1])

Zur Darstellung der Benzalverbindung wurden 1 g Base (1 Mol.) und 0,5 g Benzaldehyd (etwas weniger, als 1 Mol.) in 20 ccm Eisessig gelöst; die klare, gelbe Lösung wurde nach einer Stunde mit Wasser verdünnt, alkalisch gemacht und durchgeschüttelt; der gelbe, flockige Niederschlag wurde aus Alkohol umkrystallisiert.

0,1028 g gaben 14,4 ccm N bei 25° und 754 mm.
Gef. ($C_{18}H_{17}N_3$) f. N (15,27) +0,15 %.

[1]) Knorr, Ber. 16, 2598 (1883); Ann. Chem. 238, 152 (1887).

Gelbe, seideglänzende Nädelchen, die gegen 85° weich werden und bei 88° schmelzen; unlöslich in Wasser, in nicht zu verdünntem Alkohol und in Äther schon bei Zimmertemperatur leicht löslich. Verdünnte Schwefelsäure spaltet die Benzalverbindung in ihre Komponenten schon bei Zimmertemperatur, verdünnte Alkalilauge erst beim Kochen.

Benzylphenylhydrazon des Äthylacetessigsäurenitrils [Diss. Warnecke[1])],

$$CH_3.C\begin{cases} CH(C_2H_5).CN \\ N.N(C_6H_5).CH_2.C_6H_5 \end{cases} ; \qquad C_{19}H_{21}N_3 = 291{,}2.$$

3 g Äthylacetessigsäurenitril (1 Mol.) wurde mit 5,4 g Benzylphenylhydrazin (1 Mol.; v. Kahlbaum) versetzt; die Masse erwärmte sich nicht und schied kein Wasser ab (vgl. Phenylhydrazon). Nach Zusatz von 10 ccm absolutem Alkohol wurde das Gemisch auf dem Dampfbade 2 Stunden lang am Rückflußkühler erhitzt und nach dem Abkühlen mit Wasser bis zur eben beginnenden Trübung versetzt. Die Masse schied sich allmählich in zwei Schichten, krystallisierte aber nicht. Nachdem durch dreistündiges Erwärmen in einer flachen Schale auf dem Dampfbade der Alkohol und vielleicht abgespaltenes Wasser vertrieben war, wurde die Masse im Vakuumexsiccator über Kali und Schwefelsäure aufbewahrt. Nach 5 Wochen zeigten sich die ersten Spuren beginnender Krystallisation (Prismen); 14 Tage später war die ganze Masse erstarrt. Eine auf Ton gestrichene und mit Alkohol von dem anhaftenden braunen Sirup befreite Probe war rein weiß und schmolz bei 97° unter Gelbfärbung. Die Substanz wurde in Äther durch längeres Erwärmen auf dem Wasserbade gelöst und durch schnelles Abkühlen als feines, weißes, schwach gelbstichiges, krystallinisches Pulver gefällt (mikroskopisch kleine, beiderseits zugespitzte Prismen); Schmp. 96°. Die Verluste sind beim Umkrystallisieren recht groß.

0,1104 g gaben 14,2 ccm N bei 15° und 745 mm.

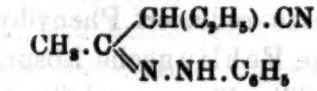
Gef. ($C_{19}H_{21}N_3$) f. N (14,43) +0,26 %.

---

[1]) Dissertation, Heidelberg 1903.

Erwärmt man das Benzylphenylhydrazon mit verdünnter Salzsäure, so tritt augenblicklich der charakteristische Cyanketongeruch auf.

Phenylhydrazon des Äthylacetessigsäurenitrils [Diss. Warnecke und L. Schmidt[1])],



; $C_{12}H_{15}N_3 = 201{,}2$.

Mischt man 100 MM Äthylacetessigsäurenitril (11,1 g) mit 100 MM Phenylhydrazin (10,8 g), so erwärmt sich die Masse bis etwa 60° und trübt sich infolge Wasserabscheidung. Man setzt ca. 6 g Alkohol hinzu, so daß eine klare, hellbraune Lösung entsteht, erwärmt etwa 2 Stunden lang am Rückflußkühler auf dem Wasserbade, kühlt dann im Eis–Kochsalzgemisch und fügt unter heftigem Reiben mit dem Glasstab Wasser tropfenweise bis zur beginnenden Trübung hinzu. Nach etwa 5 Minuten erstarrt die ganze Masse zu einem ziemlich festen, gelblichen Brei, der an der Pumpe scharf abgesaugt und mit wenig Alkohol gewaschen wird. Ausbeute an exsiccatortrockenem Rohprodukt: 42—78% der theoretischen Menge, meist ca. 65%. Bei weniger schneller Abscheidung krystallisiert das Phenylhydrazon aus der wäßrig-alkoholischen Mutterlauge in hellgelben Büscheln zugespitzter Prismen vom Schmp. 69°—70° aus. Das Phenylhydrazon verwandelt sich sowohl an der Luft, als auch im Vakuumexsiccator etwa im Laufe eines halben Tages in eine rotbraune, harzige Masse; in alkoholischer Suspension ist es selbst nach 4 oder 5 Tagen noch unzersetzt. In Alkohol ist es sehr leicht löslich; daher sind die Verluste beim Umkrystallisieren recht groß. Das aus Alkohol umkrystallisierte Phenylhydrazon ist schneeweiß, schmilzt bei 73°—74° und verschmiert, genau wie das Rohprodukt, in etwa 6 Stunden vollkommen. Daher konnten die zu den Analysen bestimmten, umkrystallisierten Substanzproben nach dem Abfiltrieren nur 2 Stunden lang im Vakuumexsiccator getrocknet werden.

0,1891 g gaben 36,0 ccm N bei 20° und 736 mm.
0,2022 g gaben 0,5303 g CO_2 und 0,1379 g H_2O.

[1]) Dissertation, Heidelberg 1904.

Gef. ($C_{12}H_{18}N_2$) f. C (71,59) —0,06; f. H (7,52) +0,11; f. N (20,89) +0,08%.

Das nicht umkrystallisierte, mit Alkohol mehrmals zerriebene und gut ausgewaschene Phenylhydrazon (Schmp. 75°) reduziert stark alkalische Fehlingsche Lösung selbst in der Hitze nur träge, viel energischer hingegen in verdünnt alkalischer Lösung. Im Gegensatz hierzu reduziert Phenylhydrazin allein selbst in starker Natronlauge Fehlingsche Lösung sehr schnell. Gegen ammoniakalische Silberlösung verhält sich das Phenylhydrazon ähnlich wie gegen Fehlingsche Lösung; in konzentriertem, wäßrigem Ammoniak ist die Reduktionswirkung bedeutend langsamer und schwächer, als bei geringerer Ammoniakkonzentration. Reines Phenylhydrazin reduziert hingegen auch bei Gegenwart von viel konzentriertem Ammoniak Silberlösung sehr schnell.

Heiße, verdünnte Salzsäure lagert das Phenylhydrazon in das isomere Aminopyrazol um (s. nächsten Abschnitt). Bei Verwendung äquimolekularer Mengen Salzsäure (1—4-fach normal) und Phenylhydrazon wurde regelmäßig ein Teil des Ausgangsmaterials hydrolytisch gespalten (Keton- oder Cyanketongeruch; energische Reduktion Fehlingscher Lösung). Ob diese Hydrolyse unter anderen Bedingungen vermieden werden kann, ist noch nicht untersucht. Zerreibt man das Phenylhydrazon in der Reibschale mit konzentrierter Salzsäure, so entsteht eine klare, zitronengelbe Lösung, deren Farbe beim Kochen rasch, aber nicht vollkommen verschwindet. Der Grund dieses Farbenumschlags ist noch unbekannt.

Eine Probe des Phenylhydrazons wurde mit überschüssiger, 5-fach normaler Natronlauge 45 Minuten lang am Rückflußkühler gekocht, wobei es sofort zu einem hellgelben, an der Oberfläche schwimmenden Öl schmolz. 5, 15 und 45 Minuten nach dem Versuchsbeginn wurden Proben des Öls abgehoben und mit verdünnter Salzsäure versetzt. Das Öl löste sich beim Umschütteln in der Kälte stets bis auf eine schwache Trübung, die bei gelindem Erwärmen verschwand. Die klare, gelbe, salzsaure Lösung färbte sich beim Kochen sichtlich heller, wurde aber in keinem Falle vollkommen farblos. Nach dem Erkalten der alkalischen Flüssigkeit wurde das gelbe Öl mit Äther aufgenommen und dieser teilweise abgedunstet; hierbei

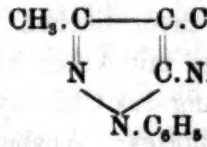
krystallisierten große, hellgelbe Prismen vom Schmp. 72°—73° (bei einem anderen Versuche: 74°—76°) aus, die offenbar weder mit dem Ausgangsmaterial (Phenylhydrazon) noch mit dem unten beschriebenen 1-Phenyl-3-methyl-4-äthyl-5-aminopyrazol identisch sind. Denn als eine Probe der bei 72°—73° schmelzenden, hellgelben Prismen mit einer etwa gleichgroßen Menge frisch bereiteten Phenylhydrazons gemischt wurde, verschmierte die Masse bereits beim Zusammenreiben in der Reibschale, und ein ebensolches Gemisch der bei 72°—73° schmelzenden Prismen mit dem Aminopyrazol (Schmp. 52° bis 53°) schmolz bei 68°—72°. Das Rohprodukt wurde analysiert.

0,2024 g gaben 35,5 ccm N bei 21° und 753 mm.

Gef. ($C_{12}H_{15}N_3$) f. N (20,89) —1,21 %.

Bei 3 Monate langem Stehen im Vakuumexsiccator blieb die Substanz unverändert und verschmierte nicht. Diese Substanz wurde bisher noch nicht genauer untersucht.

1-Phenyl-3-methyl-4-äthyl-5-aminopyrazol (Diss. Warnecke und L. Schmidt),



$C_{12}H_{15}N_3 = 201{,}2.$

Kocht man das Phenylhydrazon des Äthylacetessigsäurenitrils mit überschüssiger, verdünnter Salzsäure, so entsteht eine meist hellbraune, klare Lösung des 1-Phenyl-3-methyl-4-äthyl-5-aminopyrazolchlorhydrats. Man entfärbt die Lösung durch Kochen mit Tierkohle und dampft sie bis zur beginnenden Krystallisation ein. Das beim Erkalten auskrystallisierende Salz (fast weiße, feine Nädelchen, Schmp. 193°) wurde zur Analyse zweimal aus siedendem Wasser unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert und im Vakuumexsiccator über Kali und Schwefelsäure getrocknet.

0,1827 g gaben 20,8 ccm N bei 20° und 758 mm.

0,1742 g gaben 0,3882 g CO_2 und 0,1102 g H_2O.

0,1156 g gaben 0,0705 g AgCl.[1])

Gef. ($C_{12}H_{16}N_3Cl$) f. C (60,60) +0,18; f. H (6,79) +0,29; f. N (17,69) +0,10; f. Cl (14,92) +0,17 %.

[1]) Betr. der Ausführung der Chlorbestimmung s. S. 244.

Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol; aus letzterem durch Äther fast quantitativ fällbar. Die wäßrige Lösung reagiert stark sauer. Schmp. 194°—195°. Ob unter anderen Bedingungen ein krystallwasserhaltiges oder salzsäurereicheres Chlorhydrat entstehen kann, wurde nicht untersucht.

Bequemer ist die Darstellung des Aminopyrazolsalzes ohne Isolierung des Phenylhydrazons: 100 MM Äthylacetessigsäurenitril (11,1 g) wird mit 20 ccm Wasser und dann mit einer Lösung von 100 MM Phenylhydrazin (10,8 g) in 5 ccm Eisessig und 15 ccm Wasser versetzt. Sofort entsteht eine weiße Emulsion infolge Abscheidung eines hellgelben Öles (Phenylhydrazon oder Aminopyrazol oder ein Gemisch beider). Man kocht die Mischung etwa 2 Stunden lang am Rückflußkühler, wobei das Öl sich allmählich dunkelrot färbt, setzt 40 ccm 11,8-fach normale Salzsäure ($D = 1{,}185$) zu und kocht noch einige Minuten, bis das Öl klar gelöst ist; dann dampft man die rote Lösung bis zur beginnenden Krystallisation ein, läßt erkalten und saugt das ausgeschiedene Salz ab. Die Ausbeute an exsiccatortrockenem Salz (weiße, bei 195° schmelzende Nadeln) betrug 15,6 g, d. i. 65% der theoretischen. Oder man nimmt das Öl vor dem Salzsäurezusatz mit Äther auf und fällt aus der getrockneten ätherischen Lösung das Chlorhydrat durch Einleiten trockenen Chlorwasserstoffgases; Ausbeute 19,0 g = 80% der theoretischen. Während das reine Aminopyrazolchlorhydrat weder ammoniakalische Silberlösung noch Fehlingsche Lösung reduziert, reduzieren die hier beschriebenen rohen Salzproben meist sehr deutlich. Zur Darstellung der freien Base löst man daher dieses Salz in wenig Wasser, fällt die Base durch Zusatz überschüssiger Natronlauge als Öl aus, und versetzt die alkalische, 60°—70° warme Emulsion mit so viel Fehlingscher Lösung, daß eine schwache, blaue Färbung bestehen bleibt. Nach dem Erkalten nimmt man die ölige Base mit Äther auf, trennt die Schichten, befreit die ätherische Schicht von der Kupferoxydulhaut durch Filtrieren, trocknet sie mit Ätzkali und verdampft den Äther.

0,1541 g gaben 28,6 ccm N bei 19° und 746 mm.

Gef. ($C_{12}H_{18}N_3$) f. N (20,89) —0,06%.

Die Base krystallisiert in fast farblosen Prismen oder rhombenförmigen Tafeln, die parallel ihren Kanten gestreift

sind und bei 53° ohne Zersetzung schmelzen. Die Base siedet unter 14 mm Druck bei 198°, unter 20 mm Druck bei 212°; bei 763 mm kocht sie ohne merkliche Zersetzung bei 341° bis 343° (korrigiert nach Benzophenon). Das überdestillierende hellgelbe Öl erstarrt im Laufe weniger Stunden zu einer schwach gelb gefärbten, krystallinischen Masse. Die Base hat bei Zimmertemperatur selbst im reinen Zustande keine große Krystallisationsgeschwindigkeit. An der Luft hält sie sich wochenlang unverändert. In verdünnten Mineralsäuren löst sie sich leicht; stundenlanges Kochen mit Salzsäure oder Natronlauge hält sie ohne merkliche Zersetzung gut ans. In Alkohol und Äther löst sich die Base sehr leicht, in Benzol etwas schwieriger, aber immerhin noch recht leicht; beim Eindunsten der Benzollösung bleibt eine schön krystallisierende Verbindung von der etwas ungewöhnlichen Zusammensetzung $6\,C_{12}H_{15}N_3 + C_6H_6$ zurück, die das Krystallbenzol im Vakuum erst bei mehrstündigem Erwärmen auf 100° verliert. 0,2799 g Aminopyrazol wurde in 5 ccm natriumtrockenem Benzol gelöst; beim Eindunsten der Lösung im Luftstrom bei Zimmertemperatur hinterblieben 0,2982 g farblose, vier- oder sechsseitige, parallel zu ihren Kanten gestreifte Tafeln vom Schmp. 91°. Gewichtszunahme demnach 0,0183 g = 6,54%; berechnet für $6\,C_{12}H_{15}N_3 + C_6H_6$: 6,47%. 0,1854 g der benzolhaltigen Substanz (abgewogen in einem kleinen, dünnwandigen Reagenzglas) wurde im Vakuum im Wasserbad in einem dickwandigen Reagenzglas erwärmt. Bei 92° und 48,5 mm Druck schmolz die Substanz unter heftiger Gasentwicklung. Das Wasserbad wurde stundenlang im lebhaften Kochen erhalten. Der Druck sank langsam auf 27 mm. Nach 4 stündigem Erwärmen betrug der Gewichtsverlust 0,0108 g, nach weiteren 8 Stunden insgesamt 0,0122 g. Bei weiterem Erhitzen blieb das Gewicht konstant. Gewichtsabnahme demnach 6,58%, berechnet 6,07%. Das im Reagenzgläschen zurückgebliebene Öl erstarrte nach etwa 2 Stunden; Schmp. 51°; die Masse löste sich leicht in verdünnter Salzsäure und hinterließ beim Eindampfen das oben beschriebene Chlorhydrat vom Schmp. 193°.

Analysen der krystallbenzolhaltigen Substanz:

1. 0,1709 g gaben 29,8 ccm N bei 18° und 753 mm.
2. 0,1451 g gaben 25,7 ccm N bei 23° und 756 mm.

3. 0,1104 g gaben 20,0 ccm N bei 27° und 753 mm.
4. 0,2208 g gaben 0,5901 g CO_2 und 0,1522 g H_2O.

Gef. ($6C_{19}H_{15}N_3 + C_6H_6$) f. C (72,84) +0,05; f. H (7,53) +0,18; f. N (19,63) +0,22; +0,13; +0,07%.

Bemerkenswert ist außer der Zusammensetzung der Verbindung der Umstand, daß der Schmelzpunkt der benzolhaltigen Verbindung 38° über dem der benzolfreien liegt.

Obwohl das 1-Phenyl-3-methyl-4-äthyl-5-aminopyrazol in etwa 6-fach normaler Alkalilauge unlöslich ist, löst es sich, namentlich bei schneller Ausfällung aus der Lösung eines seiner Salze, im Überschuß hinreichend verdünnter Laugen (0,25- bis 0,5-fach normal) leicht und schnell auf. Bei analoger Versuchsausführung löst sich die Base auch in kalt gesättigter Barytlösung oder in lauwarm gesättigter Strontiumoxydhydratlösung, wäßrigem Ammoniak (auch in konzentriertem) oder Hydrazinhydrat. Diese mit dem Charakter eines aromatischen Amins anscheinend unvereinbaren Erscheinungen sind bei diesem Aminopyrazol ganz besonders auffällig und legten anfangs die später als irrtümlich erkannte Vermutung nahe, daß das vorliegende Aminopyrazol sich unter diesen Bedingungen in ein saures Desmotropisomeres (etwa mit der Atomgruppe >C:NH) umlagere. Die richtige, rein physikalische Deutung wurde bereits bei dem nächst niederen Homologen (s. S. 231) besprochen und wird auch im vorliegenden Falle als zutreffend erwiesen erstens dadurch, daß aus verdünnt alkalischer Lösung die freie Base durch konzentriertere Alkalilauge ausgefällt wird; zweitens dadurch, daß die Base sich im krystallisierten Zustande, z. B. in Ammoniak, weit schwieriger löst, als im öligen Zustande, und drittens durch folgenden Versuch: eine Lösung von 0,5024 g Aminopyrazolchlorhydrat (2,11 MM) in 10 ccm Wasser wurde mit der berechneten Menge (21,1 ccm) 0,1-normaler Natronlauge und 50 ccm Wasser versetzt. Beim Umschütteln entstand eine neutrale, schwach opalisierende, aber sonst klare Lösung. Nach 4 Stunden war noch keine Abscheidung der Base zu erkennen; höchstens die Opaleszenz hatte etwas zugenommen. Impfung mit krystallisierter Base bewirkte keine Ausfällung, auch nicht nach stundenlangem Abkühlen auf 0°. Erst im Laufe der nächsten 5 Tage schieden sich an den Gefäßwänden farblose Prismen ab. Verwendet

man bei dem Versuch weniger Wasser, so fällt meist sofort ein kleiner Teil der Base ölig aus. Hieraus berechnet sich die Löslichkeit der öligen Base in Wasser[1]) von Zimmertemperatur zu etwa 26,0 MM = 5,2 g im Liter. Gerade die vorliegende Base krystallisiert aus ihren übersättigten Lösungen besonders träge aus. Betreffs der lösenden Kraft des Ammoniaks s. S. 231; will man die Base aus der Lösung eines ihrer Salze mit Ammoniak ausfällen, so muß man möglichst genau die berechnete Menge anwenden und jeden Ammoniaküberschuß vermeiden.

Zur Beantwortung der Frage, ob die Lösung des Aminopyrazols in konzentriertem, wäßrigem Ammoniak das Ammoniumsalz eines desmotropen, sauren Isomeren enthält, wurde auf eine Lösung von 0,5 g Aminopyrazol in 10 ccm natriumtrockenem Benzol bei Zimmertemperatur trockenes Ammoniakgas geleitet. Hierbei schied sich kein Ammoniumsalz aus; die Lösung blieb vollkommen klar und trocknete im Laufe von 3 Stunden infolge Verdunstung des Benzols allmählich ganz ein. Hierbei blieb die oben beschriebene krystallbenzolhaltige Verbindung $6\,C_{12}H_{15}N_3 + C_6H_6$ zurück. Zu den Analysen Nr. 2, 3 und 4 und zur Bestimmung der durch Erwärmen im Vakuum austreibbaren Benzolmenge diente die im Ammoniakstrom gewonnene Substanzprobe. Das 1-Phenyl-3-methyl-4-äthyl-5-aminopyrazol ist also unter den hier erwähnten Bedingungen nicht imstande, ein Ammoniumsalz zu bilden.

Zur Charakterisierung auch dieses Aminopyrazols kann man die Reaktion mit Nitrit und konzentrierter Schwefelsäure benutzen: zerreibt man eine kleine Probe der Base in der Reibschale mit etwas konzentrierter Schwefelsäure und trägt in diese farblose Lösung ein Körnchen Natriumnitrit ein, so färbt sich die Lösung gelb. Erwärmt man diese Lösung im Reagenzglas gelinde, so schlägt die Farbe in ganz kurzer Zeit in tief blutrot um. Versetzt man diese rote Lösung mit so wenig Wasser, daß sie orangerot wird, aber klar bleibt, so kann man durch ein- oder zweimaliges Ausäthern die wäßrige, schwefelsaure Lösung fast vollkommen entfärben. Der Äther

[1]) Die geringe Menge des beim oben beschriebenen Versuch in der Lösung enthaltenen Kochsalzes (26,0 MM = 1,52 g im Liter) wirkt wohl noch nicht aussalzend.

färbt sich citronengelb. Versetzt man jedoch die blutrote, konzentriert schwefelsaure Lösung mit mehr Wasser, oder besser mit überschüssiger Natronlauge, so verschwindet die rote Farbe unter Ausfällung eines gelben, flockigen Niederschlages, der sich fast vollkommen in Äther mit citronengelber Farbe löst. Diese auffälligen Farbenumschläge sind zweifellos auf das Methyläthylpyrazobenzotriazin zurückzuführen (vgl. spätere Mitteilung).

Silbernitratverbindungen des 1-Phenyl-3-methyl-4-äthyl-5-aminopyrazols (Diss. Warnecke).

Das reine, salzsaure Salz des 1-Phenyl-3-methyl-4-äthyl-5-aminopyrazols gibt bei der Fällung mit Silbernitrat in verdünnt salpetersaurer Lösung selbst bei mehrstündigem Erwärmen auf 60°—70° reines Chlorsilber ohne die geringste Menge harziger Zersetzungsprodukte. Die zuerst dargestellten und untersuchten Proben des salzsauren Salzes gaben jedoch unter diesen Bedingungen Chlorsilberfällungen, die durch etwas Harz verunreinigt waren, vielleicht infolge Anwesenheit geringer Mengen reduzierender Verunreinigungen, die ja aus dem Aminopyrazolnitrat Diazo- oder Diazoamidoverbindungen usw. erzeugen können. Daher wurde die auf S. 239 angegebene Chlorbestimmung in der Weise ausgeführt, daß die wäßrige Lösung des Chlorhydrats ohne Zusatz freier Salpetersäure in der Kälte mit überschüssiger Silbernitratlösung gefällt wurde. Der Niederschlag, der unerwarteterweise außer dem Chlorsilber die unten beschriebenen, in heißem Wasser löslichen Silbernitratverbindungen enthielt, wurde auf dem Filter so lange mit siedendem Wasser ausgewaschen, bis das ablaufende Waschwasser mit Salzsäure keine Trübung mehr zeigte. Das Chlorsilber wurde dann nach dem üblichen Verfahren weiter behandelt. Zur Darstellung der in heißem Wasser löslichen Silberverbindungen wurde 1,9 g Aminopyrazolchlorhydrat in 40 ccm Wasser gelöst und mit einem reichlichen Überschuß von Normal-Silbernitratlösung versetzt; dann wurde im Wasserbad erwärmt, bis alles außer dem Chlorsilber wieder in Lösung gegangen war, und heiß filtriert. Das noch heiße Filtrat wurde in einem großen, mit heißem Wasser gefüllten Gefäße der langsamen Abkühlung überlassen, wobei zunächst morgenstern-

und kreuzförmig verwachsene, durchsichtige, glasglänzende, an den Enden durch stumpfe Pyramiden begrenzte Prismen und bei einer etwas (10°—20°) niedrigeren Temperatur feine, seideglänzende Nädelchen auskrystallisierten. Sowie die ersten Nädelchen erschienen, wurde wieder bis zum Verschwinden der Nädelchen erwärmt, durch einen angewärmten Trichter an der Pumpe filtriert und das Filtrat weiter abgekühlt. Die so getrennten Verbindungen wurden im Vakuumexsiccator zur Analyse getrocknet. Ausbeute 1,3 g prismatisches Salz (44% der theoretischen Menge) und 1,0 g nadelförmiges (33%). Die Ausbeute an prismatischem Salz hängt sehr von der Konzentration der Lösungen ab. Je konzentrierter die Lösung ist, um so mehr prismatisches Salz krystallisiert aus. Ist die Lösung zu verdünnt (z. B.: 0,95 g Aminopyrazolchlorhydrat + 50 ccm Wasser + 8 ccm Normalsilbernitratlösung), so entsteht nur das nadelförmige Salz. — Das prismatische Salz ist krystallwasserfrei. 0,2400 g Substanz verlor bei 70-stündigem Trocknen im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure 0,0004 g an Gewicht (= 0,17%). Beim darauffolgenden 5-stündigen Trocknen im Toluolbade bei 108° blieb das Gewicht konstant; das fein zerriebene Salz färbte sich jedoch oberflächlich schwach hellbraun. Eine 18 Stunden im Vakuumexsiccator getrocknete Probe ballte sich im Kapillarröhrchen bei ca. 150° zusammen, verlor bei 155° Feuchtigkeit und schmolz bei 162°—163° unter Schwarzfärbung. Die Analysen führen zu der Formel $C_{12}H_{15}N_3 + AgNO_3$; doch scheint die analysierte Substanzprobe durch eine kohlenstoffreichere und silberärmere Verbindung (Nitrat des Aminopyrazols?) verunreinigt gewesen zu sein.

0,1366 g gaben 18,8 ccm N bei 23° und 753 mm.
0,1802 g gaben 0,2622 g CO_2 und 0,0734 g H_2O.
0,3992 g gaben 0,1369 g AgCl (nach Carius).

Gef. ($C_{12}H_{15}O_3N_4Ag$) f. C (38,81) +0,87; f. H (4,08) +0,48; f. N (15,10) +0,19; f. Ag (29,08) −3,27%.

Aus der heißen Lösung des prismatischen Salzes in wenig Wasser krystallisiert beim Erkalten immer nadelförmiges, nie prismatisches Salz aus. — Das nadelförmige Salz schmilzt lufttrocken bei 97°—98° und enthält ein halbes Molekül Krystallwasser.

0,3589 g pulverisierte Substanz verlor bei 70-stündigem Trocknen im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure 0,0083 g = 2,31 %; berechnet für $C_{12}H_{15}N_3 + AgNO_3 + \frac{1}{2}H_2O$: 2,37 %.

Das so getrocknete Salz ballte sich im Kapillarröhrchen bei 115° zusammen und schmolz bei 128° unter Braunfärbung. Beim Trocknen im Toluolbad bei 108° verlor es nur noch unbedeutend an Gewicht, sinterte aber zusammen und färbte sich schwarzbraun. Trotz dieser Abweichungen vom Verhalten des prismatischen Salzes stimmen die Analysen des im Vakuumexsiccator bis zur Gewichtskonstanz getrockneten nadelförmigen Salzes nicht gerade schlecht mit den oben angegebenen Analysen überein.

0,1544 g gaben 21,0 ccm N bei 21° und 755 mm.
0,2112 g gaben 0,3037 g CO_2 und 0,0838 g H_2O.
0,2130 g gaben 0,0749 g AgCl (nach Carius).

Gef. ($C_{12}H_{15}O_3N_4Ag$) f. C (38,81) +0,41; f. H (4,08) +0,36; f. N (15,10) +0,20; f. Ag (29,08) −2,61 %.

Die Abweichungen von den berechneten Werten sind hier ungefähr ebenso groß und haben dasselbe Vorzeichen, wie beim prismatischen Salz; wahrscheinlich enthält also das nadelförmige Salz dieselbe Verunreinigung wie das prismatische. Beide Salze scheinen im trockenen Zustande etwas lichtempfindlich zu sein, denn sie färbten sich im Vakuumexsiccator im Laufe von etwa 2 Tagen violett, später braun; im Dunkeln hielten sie sich etwas länger. Eine Probe des Gemisches beider Salze behielt in wäßriger Suspension bei mehrstündiger Bestrahlung durch direktes Sonnenlicht seine blendend weiße Farbe unverändert bei. Die oben angegebenen Silberbestimmungen waren der größeren Sicherheit wegen nach der Cariusschen Methode ausgeführt worden. Die sehr viel bequemere Fällung des Silbers mit Salzsäure in verdünnt salpetersaurer Lösung scheint übrigens ebenso gute Resultate zu geben; so gab z. B. ein lufttrockenes Gemisch beider Silbersalze nach dieser Methode 28,08 % Ag, und nach dem Trocknen im Vakuumexsiccator bis zur Gewichtskonstanz 27,82 % Ag.

Da diese beiden Silberverbindungen mit dem Hauptziel der vorliegenden Versuche in keinem direkten Zusammenhange stehen, wurden sie nicht weiter untersucht.

Benzoylderivat des 1-Phenyl-3-methyl-4-äthyl-5-aminopyrazols (Diss. Warnecke), $C_{19}H_{19}ON_3 = 305,2$.

0,94 g Aminopyrazol (2 Mol.), 0,3 g Benzoylchlorid (1 Mol.) und 5 ccm trockenes Benzol wird $3^1/_2$ Stunde lang am Rückflußkühler auf dem Dampfbad erwärmt. Das Aminopyrazol geht hierbei natürlich nur teilweise in Lösung. Nach dem Abdunsten des Benzols wird der Rückstand mit 15 ccm Wasser und einigen Tropfen Salzsäure ausgekocht, filtriert und auf dem Filter mit Wasser ausgewaschen. Das Rohprodukt schmilzt bei 231° und wiegt exsiccatortrocken 0,5 g; d. i. 76% der theoretischen Menge. Beim Umkrystallisieren aus 96-proz. Alkohol erhält man weiße, perlmutterglänzende, bei 233° schmelzende Blättchen.

0,1093 g gaben 13,4 ccm N bei 19° und 755 mm.

Gef. ($C_{19}H_{19}ON_3$) f. N (13,77) +0,16%.

Bei den Versuchen, aus Propylacetessigsäurenitril und Benzylphenylhydrazin, $C_6H_5.CH_2.N(C_6H_5).NH_2$, ein Kondensationsprodukt zu gewinnen [Kraft[1]), Diss.], konnte nur auf einem sehr umständlichen Wege eine bei 75° schmelzende Substanz gewonnen werden, deren Menge zur weiteren Untersuchung nicht ausreichte.

Phenylhydrazon des n-Propylacetessigsäurenitrils (Diss. Kraft),

$$CH_3.C\begin{cases} CH(C_3H_7).CN \\ N.NH.C_6H_5 \end{cases} ; \quad C_{13}H_{17}N_3 = 215,2.$$

Äquimolekulare Mengen Phenylhydrazin (1,7 g) und n-Propylacetessigsäurenitril (2,0 g) erwärmen sich beim Umschütteln stark; die anfangs klare Lösung trübt sich rasch infolge Wasserabscheidung. Man erwärmt noch $1^1/_2$ Stunden lang auf dem Dampfbad und kühlt ab, bis sich das Phenylhydrazon als rötlichgelbe, krystallinische Masse abscheidet. Zur Analyse wurde das scharf abgesaugte Rohprodukt in möglichst wenig Alkohol gelöst und durch vorsichtigen Wasserzusatz wieder abgeschieden. Ausbeute 1,8 g = 53% der theoretischen Menge.

---

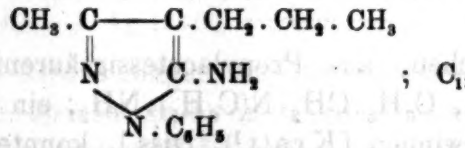
[1]) Dissertation, Heidelberg 1902.

1. 0,1815 g gaben 0,4674 g CO_2 und 0,1284 g H_2O.
2. 0,1750 g gaben 0,4530 g CO_2 und 0,1246 g H_2O.
3. 0,1516 g gaben 25,9 ccm N bei 17° und 739 mm.

Gef. ($C_{13}H_{17}N_3$) f. C (72,49) —2,26; —1,89; f. H (7,90) +0,02; +0,07; f. N (19,53) —0,36%.

Die mangelhaften Analysenergebnisse haben ihren Grund darin, daß die Substanz mit Rücksicht auf ihre außerordentlich geringe Haltbarkeit vor der Analyse nur 2 Stunden lang im Vakuumexsiccator getrocknet wurde. Das Phenylhydrazon krystallisiert in schneeweißen, seideglänzenden Prismen vom Schmp. 64°. Es zersetzt sich sehr schnell; über Nacht verwandelt es sich in eine rote, schmierige Masse; in alkoholischer Lösung scheint es etwas haltbarer zu sein.

1-Phenyl-3-methyl-4-n-propyl-5-aminopyrazol (Diss. Kraft),



; $C_{13}H_{17}N_3$ = 215,2.

Chlorhydrat, $C_{13}H_{17}N_3 + HCl$ = 251,6.

Kocht man das Phenylhydrazon des Propylacetessigsäurenitrils mit verdünnter Salzsäure einige Minuten lang, so entsteht eine klare Lösung des Chlorhydrats des isomeren Aminopyrazols. Der charakteristische Geruch des Cyanketons tritt hierbei nicht auf. Beim Eindunsten der salzsauren Lösung im Vakuumexsiccator scheidet sich das Chlorhydrat als fast weiße, schwach gelbstichige Masse aus. Man löst in wenig Wasser, kocht mit Tierkohle, filtriert und dunstet die Lösung im Vakuumexsiccator von neuem ein. Man erhält so weiße, rechteckige Tafeln, die manchmal diagonale Linien wie Briefkuverts zeigen.

1. 0,2033 g gaben 0,4616 g CO_2 und 0,1353 g H_2O.
2. 0,2098 g gaben 31,0 ccm N bei 21° und 764 mm.
3. 0,4648 g gaben 0,2678 g AgCl.

Gef. ($C_{13}H_{18}N_3Cl$) f. C (62,00) —0,08; f. H (7,21) +0,27; f. N (16,71) +0,12; f. Cl (14,09) +0,16%.

Bei der Chlorbestimmung wurde die siedend heiße Lösung des Chlorhydrats nur mit Silbernitratlösung, aber nicht mit

Salpetersäure versetzt, da bei Vorversuchen in salpetersaurer Lösung wahrscheinlich infolge Anwesenheit reduzierender Verunreinigungen oder salpetriger Säure das Chlorsilber manchmal durch harzige Zersetzungsprodukte des Aminopyrazols verunreinigt wurde. Das salzsaure Aminopyrazol schmilzt bei 207°; seine wäßrige Lösung reagiert sauer; es löst sich in nicht zu wenig siedendem, 95-prozent. Alkohol. Ob unter anderen Bedingungen ein krystallwasserhaltiges oder chlorwasserstoffreicheres Chlorhydrat entsteht, wurde bisher noch nicht untersucht; ebenso wenig wurde bisher nach Silbernitratverbindungen des Aminopyrazols gesucht.

Die freie Base wird aus der wäßrigen Lösung des salzsauren Salzes durch Natron- oder Kalilauge ölig gefällt. Diese ölige Fällung wird krystallinisch bei Kühlung mit Kältemischung oder bei mehrtägigem Stehen bei Zimmertemperatur, am schnellsten und sichersten natürlich beim Einimpfen einiger Krystallsplitter des Aminopyrazols.

0,1889 g gaben 32,7 ccm N bei 20° und 754,5 mm.

Gef. ($C_{13}H_{17}N_3$) f. N (19,53) +0,03%.

Die Base ist eine weiße, blätterige Krystallmasse; sie schmilzt bei 55°, löst sich leicht in kaltem Benzol, Alkohol und Äther, färbt sich an der Luft langsam gelblich und reduziert weder Fehlingsche noch ammoniakalische Silberlösung. In verdünnten Mineralsäuren löst sie sich leicht, in Kali- und Natronlauge ist sie nicht löslich, wohl aber in nicht zu verdünntem, wäßrigem Ammoniak. Diese Erscheinung zeigt sich besonders deutlich, wenn man eine Lösung des salzsauren Aminopyrazols mit konzentriertem, wäßrigem Ammoniak im Überschuß versetzt. Die im ersten Moment abgeschiedene ölige Trübung geht sofort rückstandslos in Lösung. Bei mehrstündigem Kochen mit 20-prozent. Natronlauge oder mit überschüssiger, konzentrierter Salzsäure bleibt die Base unverändert; Ammoniak wird hierbei nicht oder höchsten in Spuren abgespalten.

Benzoylderivat des 1-Phenyl-3-methyl-4-n-propyl-5-aminopyrazols (Diss. Kraft), $C_{20}H_{21}ON_3 = 319{,}2$.

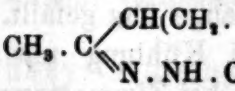
0,4 g Phenylmethylpropylaminopyrazol (2 Mol.) wurde in 5 ccm natriumtrockenem Benzol gelöst und mit 0,14 g Benzoyl-

chlorid (1,07 Mol.) 2 Stunden lang unter Rückfluß auf dem Wasserbade erhitzt. Das Benzol wurde im Vakuum abgedampft und der Rückstand nacheinander mit heißer, verdünnter Salzsäure und Äther ausgewaschen und dann aus Alkohol umkrystallisiert. Weiße Flocken von dem auffallend niedrigen Schmelzpunkt 150°. Ausbeute 0,15 g = 50% der theoretischen Menge.

0,1046 g gaben 11,9 ccm N bei 19° und 758 mm.

Gef. ($C_{20}H_{21}ON_3$) f. N (13,17) —0,19%.

Phenylhydrazon des Allylacetessigsäurenitrils [Diss. Schenke[1])],



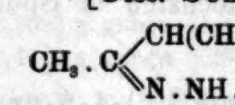
; $C_{13}H_{15}N_3$ = 213,2.

Setzt man zu einer Lösung von 0,45 g Allylacetessigsäurenitril (1 Mol.) in 0,4 g absolutem Alkohol 0,396 g Phenylhydrazin (1 Mol.), so erwärmt und trübt sich die Flüssigkeit, wahrscheinlich infolge Wasserabscheidung; auf Zusatz von 1,0 g absolutem Alkohol verschwindet die Trübung. Man erwärmt 2 Stunden lang auf dem Dampfbad am Rückflußkühler und kühlt dann auf 0° bis —10° ab, wenn nötig mehrere Tage. Das Phenylhydrazon krystallisiert viel schwerer, als das des Benzylacetessigsäurenitrils. Ausbeute 50—60% der theoretischen. Das Phenylhydrazon verschmiert im Laufe eines Tages; es kann aus Alkohol nur unter ziemlich großen Verlusten umkrystallisiert werden; man erhält so büschelig verwachsene, weiße, zugespitzte Prismen, die bei 60° schmelzen.

0,1500 g gaben 26,0 ccm N bei 19° und 750 mm.

Gef. ($C_{13}H_{15}N_3$) f. N (19,70) —0,14%.

Phenylhydrazon des Benzylacetessigsäurenitrils [Diss. Schenke und F. Meyer[2])],



; $C_{17}H_{17}N_3$ = 263,2.

Versetzt man 50 MM Benzylacetessigsäurenitril (8,65 g) mit einer Lösung von 50 MM Phenylhydrazin (5,40 g) in

[1]) Diss., Heidelberg 1903. [2]) Diss., Heidelberg 1908.

10 ccm absolutem Alkohol, so erwärmt sich die Masse sehr stark. Man erwärmt noch 5—10 Minuten lang am Rückflußkühler im Wasserbade. Das beim Erkalten sich abscheidende Phenylhydrazon (weißer Kuchen, büschelig verwachsener, gerade abgeschnittener Prismen) wird mit seiner Mutterlauge in der Reibschale zerrieben, scharf abgesaugt und mit wenig absolutem Alkohol gewaschen. Schmp. 112°; Ausbeute 96% der theoretischen. Zur Analyse wurde das Rohprodukt einmal aus siedendem, absolutem Alkohol umkrystallisiert; der Verlust betrug hierbei nur etwa 11%. Wegen der großen Zersetzlichkeit wurde das Phenylhydrazon vor der Analyse nur 4 Stunden lang im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure getrocknet; aus diesem Grunde stimmen die Kohlenstoffbestimmungen nur schlecht.

0,1622 g gaben 0,4524 g CO_2 und 0,0977 g H_2O.
0,1867 g gaben 0,5205 g CO_2 und 0,1110 g H_2O.
0,1709 g gaben 23,6 ccm N bei 15° und 752 mm.
0,1428 g gaben 20,5 ccm N bei 19° und 749 mm.

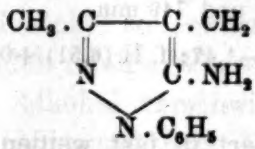
Gef. ($C_{17}H_{17}N_3$) f. C (77,51) —1,44; —1,47; f. H (6,51) +0,23; +0,14; f. N (15,97) —0,05; +0,21%.

Das Phenylhydrazon krystallisiert in fast weißen, schwach gelblich gefärbten Nädelchen, die bei 112° schmelzen. Es färbt sich meist in kurzer Zeit dunkel und ist nach 2 Tagen zu einer dunklen, schmierigen Masse zerflossen. In alkoholischer Lösung ist es weit beständiger und krystallisiert aus ihr nach Wochen beim langsamen Verdunsten des Alkohols in ganz reinen Nädelchen vom richtigen Schmelzpunkt (112°). Besonders sorgfältig mit Alkohol ausgewaschenes Phenylhydrazon kann sich jedoch unter Umständen monatelang im Vakuumexsiccator fast unzersetzt halten. Wenn das Phenylhydrazon mit Alkohol gut ausgewaschen ist, reduziert es Fehlingsche Lösung weder in stark, noch in sehr schwach alkalischer Lösung, auch nicht in der Siedehitze.

Kochende, 6-fach normale Natronlauge und starke Säuren lagern das Phenylhydrazon in das isomere 1-Phenyl-3-methyl-4-benzyl-5-aminopyrazol um. Heiße, verdünnte Essigsäure scheint auch schon umlagernd zu wirken, denn Benzylacetessigsäurenitril und Phenylhydrazin lieferten mit verdünnter Essigsäure bei 100° ein „Phenylhydrazon", das offenbar schon

ziemlich weitgehend in das Aminopyrazol umgelagert war. Verreibt man eine Probe des Phenylhydrazons in der Reibschale bei Zimmertemperatur mit konzentrierter Salzsäure, so färbt sich die Masse citronengelb; erwärmt man die Suspension im Reagenzglase, so entsteht schnell eine klare Lösung des Aminopyrazols, indem gleichzeitig ein ziemlich belangloser Farbenumschlag in ein mehr bräunliches und weniger intensives Gelb eintritt. Bei der Umlagerung des Phenylhydrazons in das Aminopyrazol durch heiße, etwa 6-fach normale Salzsäure riecht der Dampf zwar schwach cyanketonähnlich; indessen kann die Spaltung in Cyanketon und Phenylhydrazin nur ganz geringfügig sein, denn die mit Alkali übersättigte Aminopyrazollösung reduzierte Fehlingsche Lösung nicht.

1-Phenyl-3-methyl-4-benzyl-5-aminopyrazol (Diss. Schenke und F. Meyer),



; $C_{17}H_{17}N_3 = 263{,}2$.

Man erwärmt das Phenylhydrazon des Benzylacetessigsäurenitrils (1 Mol.) mit etwa 10—12 Mol. 5- bis 6-fach normaler Salzsäure 10—20 Minuten lang, bis eine klare Lösung entstanden ist, kühlt ab, macht alkalisch, erwärmt wenn nötig noch etwa 20 Minuten lang mit etwas Fehlingscher Lösung zwecks Oxydation etwa vorhandener reduzierender Substanzen, bis die blaue Farbe der Fehlingschen Lösung bestehen bleibt, kühlt ab, äthert aus, trocknet die ätherische Lösung mit Stangenkali, destilliert den Äther bei Atmosphärendruck ab und den Rückstand im Vakuum (Säbelkolben). Ausbeute über 75% der theoretischen.

Zwecks Umlagerung mittels Natronlauge wurde 9,3 g Phenylhydrazon (1 Mol.) mit 50 ccm etwa 6-fach normaler Natronlauge (8,5 Mol.) $1^1/_2$ Stunde lang am Rückflußkühler gekocht. Das auf der Flüssigkeit schwimmende gelbe Öl erstarrte beim Abkühlen und Reiben mit dem Glasstabe zu einer weißen, krystallinischen Masse (8,0 g = 86% der theoretischen Menge) ziemlich reinen Aminopyrazols (Schmp. 71°–73°; Schmelz-

punkt des Gemisches mit reinem 1-Phenyl-3-methyl-4-benzyl-5-aminopyrazol 74°—75,5°). Weitere Verarbeitung mit Fehlingscher Lösung usw. wie oben. Analysiert wurde eine nicht destillierte, aus langsam verdunstender ätherischer Lösung krystallisierte Probe vom Schmp. 76,5°.

0,2375 g gaben 0,6773 g CO_2 und 0,1375 g H_2O.
0,1579 g gaben 22,5 ccm N bei 22° und 755 mm.

Gef. ($C_{17}H_{17}N_3$) f. C (77,51) +0,27; f. H (6,51) —0,03; f. N (15,97) —0,02%.

1-Phenyl-3-methyl-4-benzyl-5-aminopyrazol schmilzt unzersetzt bei 76° [1]) und siedet bei 13 mm und 259°—260°. Das Destillat ist ein meist schwach gelblich gefärbtes Öl, das bei Zimmertemperatur recht zähflüssig ist und manchmal nur sehr geringe Neigung zur freiwilligen Krystallisation zeigt. Hat man kein Impfmaterial, so verreibt man einen Tropfen des Öles auf dem Uhrglas mit verdünnter Salzsäure; binnen kurzem verwandelt sich das Öl in ein weißes Pulver (Chlorhydrat, höchstwahrscheinlich vermengt mit hydrolytisch abgespaltener Base). Mit einem Körnchen dieses Pulvers verreibt man auf einem zweiten Uhrglase einen Tropfen der öligen Base, bis er plötzlich zu einer weißen, harten, krystallinischen Masse erstarrt. Ein Körnchen dieser Masse dient als Impfmaterial für die Hauptmenge des Öles. Aber auch nach einer solchen Impfung schreitet die Umwandlung in den krystallinischen Zustand bei Zimmertemperatur nur träge fort. Die Umwandlung wird ganz wesentlich beschleunigt, wenn man das Gefäß mit dem umzuwandelnden Öle in ein auf 50°—55° erwärmtes Wasserbad einstellt. Tammann [2]) hat darauf hingewiesen, daß eine amorphe, chemisch homogene Substanz bei Gegenwart ihrer Krystallkeime nur innerhalb eines oft ziemlich eng begrenzten Temperaturintervalls schnell krystallisiert. Dieses Temperaturgebiet der maximalen Krystallisationsgeschwindigkeit liegt meist etwa 20°—30° unter dem Schmelzpunkt; Abkühlung auf niedrigere Temperatur vermindert oft die Krystallisationsgeschwindigkeit sehr erheblich. Die krystallisierte

[1]) Michaelis und Preuner geben 77° an; Ann. Chem. 339, 157 (1905).

[2]) Krystallisieren und Schmelzen S. 158; Leipzig, J. A. Barth 1903.

Base ist weiß, manchmal mit schwachem Stich ins Gelbliche; an der Luft verändert sie ihre Farbe nicht, oder nur sehr langsam. Auch dieses Aminopyrazol hat die Eigenschaft, sich bei der Ausfällung aus der Lösung seines Chlorhydrates mittels sehr verdünnter Alkali- oder Erdalkalilauge oder konzentriertem Ammoniak im Überschuß des Fällungsmittels klar aufzulösen. Diese Erscheinungen sind genau so zu deuten, wie bei den niedrigeren Homologen (s. S. 242). Infolge des hohen Molekulargewichts des hier vorliegenden Aminopyrazols müssen zur klaren Lösung erheblich größere Flüssigkeitsmengen angewandt werden, als bei den niederen Homologen. In Äther und Alkohol löst sich das Phenylmethylbenzylaminopyrazol sehr leicht; aus benzolischer Lösung krystallisiert es bei Zimmertemperatur im Vakuumexsiccator ohne Krystallbenzol. Aus Lösungen scheidet sich die Base je nach den Umständen in Blättchen oder in Nadelbüscheln ab. In nicht zu verdünnter Alkalilauge löst sich die Base gar nicht, in verdünnten Mineralsäuren leicht; doch ist das Chlorhydrat und das Sulfat in kalter, verdünnter, überschüssiger Salzsäure bzw. Schwefelsäure wenig löslich. Diese Salze scheiden sich beim Erkalten ihrer sauren Lösungen zunächst oft ölig aus, krystallisieren aber beim Impfen oder Rühren schnell. Die wäßrigen Lösungen der Salze zeigen starke Hydrolyse; die Lösung des Chlorhydrats reagiert sauer und scheidet auf Zusatz von viel Wasser einen Teil der Base ölig ab, die auf Salzsäurezusatz wieder in Lösung geht. Beim Eindampfen einer Lösung der Base in Essigsäure bleibt die Base frei von Acetat zurück (Kakodylreaktion nur sehr schwach). Auf Zusatz von Natriumacetatlösung zur salzsauren Lösung des Aminopyrazols scheidet sich die Base (Schmp. 72°—74°) fast ganz rein ab (Kakodylreaktion nur schwach). Die Base spaltet bei mehrstündigem Kochen mit überschüssiger Salzsäure kein Ammoniak ab.

Das Chlorhydrat, weiße, bei 189° schmelzende Nadeln (nach Michaelis und Preuner 187°; a. a. O. S. 158), krystallisiert man am besten aus verdünnter Salzsäure um; beim Umkrystallisieren aus siedendem Wasser stört die Hydrolyse, beim Umkrystallisieren aus siedendem Alkohol die allzugroße Löslichkeit des Salzes. Zur Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Stickstoffbestimmung diente eine aus Alkohol umkrystallisierte

Salzprobe, zur Chlorbestimmung eine aus Salzsäure umkrystallisierte.

0,1630 g gaben 0,4060 g CO_2 und 0,0876 g H_2O,
0,1074 g gaben 13,6 ccm N bei 23° und 759 mm.
0,1928 g gaben 0,0943 g AgCl.

Gef. ($C_{17}H_{18}N_3Cl$ = 299,6) f. C (68,09) −0,16; f. H (6,05) −0,04; f. N (14,03) +0,15; f. Cl (11,84) +0,26 %.

Die Chlorbestimmung wurde ohne Salpetersäurezusatz ausgeführt (vgl. S. 244); indessen ist diese Vorsichtsmaßregel hier überflüssig, denn wenn das Phenylmethylbenzylaminopyrazolchlorhydrat rein ist, entstehen auch in salpetersaurer Lösung keine Zersetzungsprodukte des Amins, die das Chlorsilber verunreinigen könnten. Bei der obigen Bestimmung wurde das Chlorsilber mit heißem Wasser gut ausgewaschen, da das Aminopyrazol mit überschüssigem Silbernitrat eine in heißem Wasser lösliche Verbindung von der Formel $C_{17}H_{17}N_3 + AgNO_3$ (= 433,1) liefert. Zur Darstellung dieser Verbindung löst man 1,2—1,8 g Aminopyrazolchlorhydrat (1 Mol.) in 30 ccm warmen Wassers, filtriert, wenn nötig, die hydrolytisch abgeschiedene freie Base ab, und gibt zu dem Filtrat etwa 2,5 Moleküle normale Silbernitratlösung. Man erwärmt im siedenden Wasserbad, bis die mit dem Chlorsilber ausgefällte, weiße, voluminöse Silbernitratverbindung wieder in Lösung gegangen ist, und filtriert im Heißwassertrichter das Chlorsilber ab. Aus dem langsam erkaltenden Filtrat scheidet sich die Verbindung $C_{17}H_{17}N_3 + AgNO_3$ in weißen Nadeln aus. Ausbeute 17—23 % der theoretischen. Die Substanz beginnt bei 167° einzuschrumpfen und schmilzt bei 171° zu einer braunen Flüssigkeit.

0,1286 g gaben 0,2227 g CO_2 und 0,0423 g H_2O.
0,1122 g gaben 12,9 ccm N bei 22° und 767 mm.
0,2814 g gaben 0,0920 g AgCl.
0,3110 g gaben 0,1010 g AgCl.

Gef. ($C_{17}H_{17}O_3N_4Ag$ = 433,1) f. C (47,10) +0,13; f. H (3,96) −0,28; f. N (12,94) +0,14; f. Ag (24,91) −0,30; −0,47 %.

Die Verbindung ist nicht sehr lichtempfindlich; nach zweitägigem Stehen im Vakuumexsiccator war sie jedoch violett geworden; mit heißem Wasser zerfällt die Verbindung anscheinend vollständig in Silbernitrat, das in Lösung geht,

und Phenylmethylbenzylaminopyrazol, das sich unlöslich an den Wandungen des Becherglases abscheidet.

Benzoylderivat des 1-Phenyl-3-methyl-4-benzyl-5-aminopyrazols (Diss. Schenke), $C_{24}H_{21}ON_3 = 367{,}2$.

Versetzt man eine warme Lösung von 2 Molekülen Phenylmethylbenzylaminopyrazol in trockenem Benzol mit 1 Molekül Benzoylchlorid, so tritt unter Abscheidung eines weißen Niederschlages lebhafte Reaktion ein. Man erwärmt das Gemisch am Rückflußkühler im Ölbade 3 Stunden lang zum gelinden Sieden und destilliert dann das Benzol ab. Nachdem aus dem Rückstand mit verdünnter, heißer Salzsäure das Aminopyrazolchlorhydrat extrahiert ist, wird er getrocknet und aus siedendem Alkohol umkrystallisiert. Weiße, perlmutterglänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 178° [nach Michaelis und Preuner (a. a. O., S. 158) weiche, seideglänzende Prismen; Schmp. 184°].

0,1061 g gaben 10,9 ccm N bei 22° und 761,5 mm.

Gef. ($C_{24}H_{21}ON_3$) f. N (11,45) +0,15 %.

Meinem Assistenten, Herrn Dr. Gert, danke ich bestens für seine Hilfe bei einigen der hier beschriebenen Versuche.

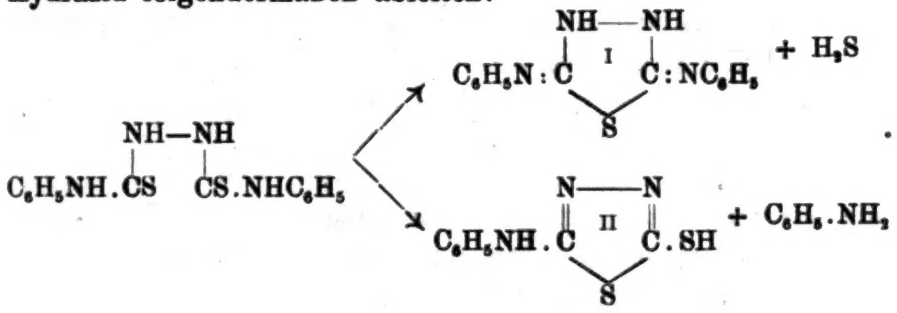
Mitteilung aus dem Laboratorium für angewandte Chemie der Universität Erlangen.

Zur Kenntnis der Hydrazindicarbamide;

von

M. Busch und Hans Lotz.

Im nachfolgenden bringen wir die Resultate zur Kenntnis, die wir in der weiteren Verfolgung der Untersuchung von Busch und Schmidt[1]) über die innere Kondensation des Hydrazindicarbonthiophenylamids gewonnen haben. In der zitierten Abhandlung konnte dargelegt werden, daß die von früheren Forschern aus dem genannten Diharnstoff unter verschiedenen Bedingungen erhaltenen Kondensationsprodukte, ein basisches (I) und ein saures (II), entgegen der bisherigen Annahme Thiobiazolabkömmlinge sind und sich von dem Hydrazid folgendermaßen ableiten:



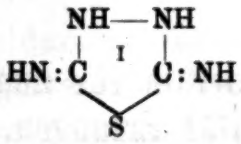
Gleichzeitig wurde gefunden, daß der in Frage stehende Diharnstoff im Schmelzfluß sowohl Schwefelwasserstoff wie Anilin abgibt und beide Thiobiazole nebeneinander entstehen.

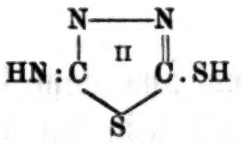
Wir haben nun zunächst die beiden einfachsten, aus dem Hydrazindicarbonthiamid resultierenden Kondensationsprodukte nach dem Verfahren von Freund und Imgart[2]), d. h. durch Kochen mit konzentrierter Salzsäure dargestellt und fanden auch hier, daß die Eigenschaften der erhaltenen Base sich am

---

[1]) Ber. 46, 2240. [2]) Das. 28, 948.

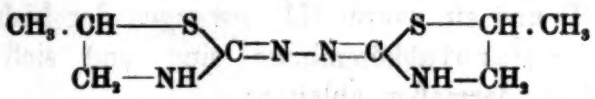
besten mit Formel I, jene der Säure mit Formel II in Einklang bringen lassen:



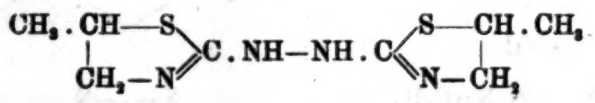


Auch aus dem Hydrazindicarbonthiomethylamid konnten wir die beiden analog gebauten Methylverbindungen gewinnen.

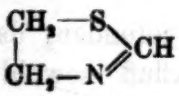
Ein anderes Bild bietet sich dar, wenn Hydrazindicarbonthioallylamid der Einwirkung konzentrierter Salzsäure ausgesetzt wird; wie Freund und Heilbrun[1]) gefunden haben, entsteht hier neben einer als Allyldithiourazol angesprochenen Säure das dem Ausgangsmaterial isomere, basische Dipropylen-ψ-hydrazodicarbonthiamid, indem die zuerst von Gabriel[2]) beim Allylthioharnstoff festgestellte Umlagerung vor sich geht. Nach der Gabrielschen Formulierung des Propylen-ψ-thioharnstoffs sollte diesem Isomeren die Konstitution



zukomme. Es scheint aber hier wie bei den Alkyl-ψ-thiosinaminen[3]) die tautomere Form



die bevorzugte zu sein, denn wir fanden, daß die Verbindung sich zu einem schön roten Azokörper oxydieren läßt; wir möchten deshalb die vom Thiazolin



sich ableitenden Verbindungen — auch in Rücksicht auf die Nomenklatur der unten zu behandelnden Abkömmlinge — Hydrazo- bzw. Azomethylthiazolin benennen.

Die Ausdehnung der Versuche auf andere Allylderivate des Hydrazindicarbamids lehrte zunächst, daß gemischte Diharn-

[1]) Ber. 29, 859. [2]) Das. 22, 2984.
[3]) Ber. 22, 2991 und 24, 260.

stoffe der Form $C_3H_5NH.CS.NH—NH.CS.NHR$ eine der obigen analoge Umlagerung nicht erfahren, sondern unter Abspaltung der Aminbase $R.NH_2$ die deutlich sauren Thiobiazolthiole liefern, während dagegen die Verbindungen

$$C_3H_5.NH.CS.NH.NH.CS.NH_2,$$
$$C_3H_5.NH.CS.NH.NH.CO.NH_2,$$
$$C_3H_5.NH.CS.NH.NH.CO.NHC_6H_5$$

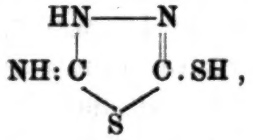
tatsächlich wieder zu Thiazolinderivaten isomerisiert werden, saure Reaktionsprodukte aber nicht oder nur in geringer Menge entstehen. In den Hydrazindicarbamiden der ersten Reihe erscheint also der neben Allylamin eingeführte Basenrest viel lockerer gebunden, wie in denen der zweiten Reihe.

Experimentelles.

Verhalten von Hydrazindicarbonthioamid gegen Salzsäure.

Die Einwirkung konzentrierter Salzsäure auf den Harnstoff vollzieht sich in der von Freund und Imgart[1]) angegebenen Weise. Die von einer geringen Menge einer bräunlichen Substanz abfiltrierte Reaktionsflüssigkeit scheidet beim Erkalten eine Krystallmasse ab, die aus einem Gemenge von Iminodihydrothiobiazolthiol und dem Chlorhydrat des Diiminotetrahydrothiobiazol besteht. Man trennt beide durch Lösen in siedendem Wasser; die Thiolverbindung krystallisiert beim Erkalten aus, während das leicht lösliche Chlorhydrat beim Eindampfen des Filtrats zur Ausscheidung kommt. Das

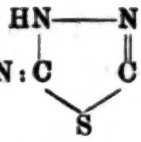
Iminodihydrothiobiazolthiol,



zeigte nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Wasser Krystallform und Schmelzpunkt der von Freund und Imgart (a. a. O.) als Dithiourazol beschriebenen Säure. Während die genannten Forscher bereits festgestellt haben, daß die Säure

[1]) Ber. 28, 948.

beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat nur eine Acetylgruppe aufnimmt, konnten wir die analoge Beobachtung bei der Alkylierung machen. Wird die Säure in Alkohol mit Kalilauge und Benzoylchlorid, beide in zweifach molekularer Menge, zusammengebracht, so geht die Benzylierung bereits bei gewöhnlicher Temperatur vor sich, ein Umstand, der — abgesehen von der stark sauren Natur der Verbindung — schon für das Vorliegen eines Mercaptans spricht. Nach kurzer Zeit, vollends auf Zusatz von Wasser, scheidet sich die

Benzylverbindung, 

aus. Sie ist in siedendem Alkohol leicht löslich und krystallisiert daraus in glasglänzenden, farblosen Nadeln, die nicht ganz scharf bei 157°—158° schmelzen.

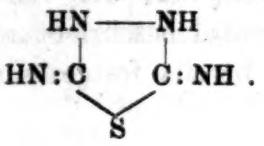
0,1446 g gaben 23,05 ccm N bei 11,5° und 742 mm.

Berechnet für $C_9H_9N_3S_2$:		Gefunden:
N	18,84	18,71 %.

Es ist also nur eine Benzylgruppe aufgenommen worden. Spricht diese Tatsache schon gegen die oben erwähnte symmetrische Urazolformel, so sollte weiterhin das Monobenzylderivat einer derartigen Verbindung jedenfalls noch Mercaptaneigenschaften, d. h. saure Natur, zeigen und sich zu einem Disulfid oxydieren lassen; beides trifft aber nicht zu. Das Produkt besitzt vielmehr ganz im Sinne unserer Iminothiobiazolformel basische Eigenschaften; es löst sich in wäßriger Salzsäure beim Erwärmen, auch wird aus salzsaurer, alkoholischer Lösung das Chlorhydrat durch Äther in seideglänzenden Nädelchen abgeschieden.

Das von Freund und Imgart a. a. O. beschriebene, aus der oben genannten Säure mittels Eisenchlorid entstehende gelbe Oxydationsprodukt ist das Disulfid des Iminothiobiazolthiols.

Diiminotetrahydrothiobiazol,

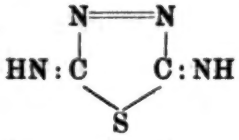


Für diese, wie oben bemerkt, in Form des Chlorhydrats anfallende Base wird von Freund und Imgart die Triazolformel

in Betracht gezogen; danach müßte die Verbindung neben basischen jedenfalls auch deutlich saure Eigenschaften aufweisen, was aber in Wirklichkeit nicht der Fall ist. Erfahrungsgemäß reagieren derartige Verbindungen mit Vorliebe in der Thiolform. Deshalb sollte auch die von Freund und Imgart dargestellte Diacetylverbindung eine Acetylgruppe, d. h. die an Schwefel gebundene, besonders leicht abgeben, jedoch konnten wir eine derartige Beobachtung nicht machen.

Der Versuch, die beiden Imidgruppen durch Sauerstoff zu ersetzen, mißlang: Bei längerem Kochen mit konz. Salzsäure wurde die Verbindung nicht angegriffen und beim Erhitzen im Rohr hatte bereits bei 130° eine vollkommene Zertrümmerung der Moleküle stattgefunden.

Bei der Oxydation liefert Diiminotetrahydrothiobiazol ein rotes Produkt, in dem vermutlich die Azoverbindung



vorliegt. Man erhält diesen, durch außerordentliche Schwerlöslichkeit ausgezeichneten Körper am besten, indem man das Chlorhydrat der Base in reichlich Alkohol (1:50) löst, Amylnitrit im Überschuß hinzugibt und die Lösung sich nun selbst überläßt. Die Flüssigkeit färbt sich bald schön rot, und nach längerem Stehen scheiden sich an der Gefäßwandung in einer Ausbeute von 60—70% des Ausgangsmaterials harte, dunkelbraunrote Krusten ab, die sich in allen Solventien so gut wie unlöslich erweisen. Krystallinische Struktur ließ sich nicht mit Sicherheit erkennen. Auf dem Platinblech erhitzt, verpufft die Substanz, ohne vorher zu schmelzen. Die Liebermannsche Reaktion gibt der Körper nicht.

Wenn die Stickstoffbestimmung etwas zu niedrige Zahlen

lieferte, so dürfte dies wohl dem Umstande zuzuschreiben sein, daß es nicht möglich war, das Produkt einem Reinigungsprozeß zu unterziehen.

0,1433 g gaben 59,1 ccm N bei 21° und 736 mm.

Berechnet für $C_3H_8N_4S$:		Gefunden:
N	49,12	46,37 %.

Übrigens läßt der hohe Schmelzpunkt und die Schwerlöslichkeit es zweifelhaft erscheinen, ob die Verbindung in monomolekularer Form vorliegt, leider war es aber wegen der physikalischen Eigenschaften der Verbindung ausgeschlossen, eine Molekulargewichtsbestimmung auszuführen.

Hydrazindicarbonthiomethylamid, $CH_3NH.CS.NH.NH.CS.NHCH_3$.

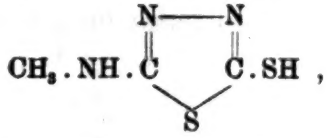
Man läßt Hydrazinhydrat langsam in die alkoholische Lösung von Methylsenföl (2 Mol.) einfließen, wobei unter lebhafter Erwärmung zunächst die Vereinigung zu dem in Alkohol leicht löslichen 4-Methylthiosemicarbazid vor sich geht und dann bei weiterem Erhitzen am Rückflußkühler der Diharnstoff bald zur Abscheidung kommt. Letzterer schmilzt bei 210° unter Aufschäumen (Entwicklung von Schwefelwasserstoff); er ist in Benzol und Äther fast unlöslich, auch in Alkohol und Wasser sehr schwer löslich. Aus siedendem Wasser erhält man den Körper in blätterigen, farblosen Krystallen.

0,1712 g gaben 47,3 ccm N bei 18° und 733 mm.

Berechnet für $C_4H_{10}N_4S_2$:		Gefunden:
N	31,45	31,26 %.

Verhalten gegen Salzsäure: 6 g des Harnstoffs wurden mit 30 ccm konz. Salzsäure gekocht, wobei Schwefelwasserstoff entweicht und nach ca. 10 Minuten die Substanz vollkommen gelöst ist. Man läßt nun erkalten und verdünnt mit Wasser, worauf die Flüssigkeit zu einem weißen, ziemlich festen Brei gesteht, der abgesaugt und mit kaltem Wasser nachgewaschen, während das Filtrat zur Gewinnung der unten zu behandelnden Base auf dem Wasserbade eingedampft wird. Der Filterinhalt stellt das

Methylaminothiobiazolthiol,



dar. Ausbeute 1,9 g. Für die Analyse wurde die Substanz aus heißem Wasser umkrystallisiert und so in farblosen, verfilzten Nädelchen vom Schmp. 190° gewonnen. Leicht löslich in Alkohol und Wasser in der Wärme, schwer in Benzol und fast unlöslich in Äther und Petroläther. Das Produkt ist aus dem oben beschriebenen Diharnstoff durch Austritt von Methylamin entstanden.

0,1213 g gaben 30,1 ccm N bei 17° und 740 mm.

Berechnet für $C_3H_5N_3S_2$:		Gefunden:
N	28,57	28,44 %.

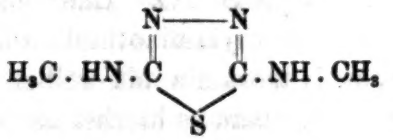
Weist schon die stark saure Natur der Verbindung — sie wird spielend selbst von Ammoncarbonat gelöst — auf ihre Mercaptannatur hin, so wird letztere vollends sicher gestellt durch die so leicht erfolgende Umwandlung in das

Disulfid $(C_3H_4N_3S_2)_2$. Fügt man zur alkoholischen Lösung der Säure gewöhnlichen Äther, so färbt sich die Flüssigkeit gelb, indem durch das im Äther enthaltene Wasserstoffperoxyd bereits etwas Disulfid gebildet wird. Zur Darstellung des letzteren versetzt man die alkoholische Lösung des Thiols mit überschüssiger Eisenchloridlösung und krystallisiert den erhaltenen gelben Niederschlag aus siedendem Alkohol um. Man erhält so derbe, gelbe Prismen vom Schmp. 202°, die von den gebräuchlichen Solventien sehr schwer aufgenommen wurden.

0,1549 g gaben 0,1369 g CO_2 und 0,0419 g H_2O.

Berechnet für $C_6H_8N_6S_4$:		Gefunden:
C	24,65	24,11 „ .
H	2,73	3,03 %

Dimethylaminothiobiazol,



Beim Erkalten des stark eingeengten salzsauren Filtrats vom Methyliminothiobiazolthiol scheiden sich neben langen,

glasglänzenden Spießen zu Drusen vereinigte Nädelchen ab. Letztere, die sich als Thiolverbindung erwiesen, bleiben beim Behandeln des Produktes mit wenig Wasser zurück, während die spießigen Krystalle, das Chlorhydrat vorstehenden Thiobiazols, leicht in Lösung gehen. Da die zugehörige Base in Wasser ziemlich leicht löslich ist, so läßt sie sich nur aus der konzentrierten Lösung des Salzes zur Abscheidung bringen, und zwar verwendet man dazu Pottasche, da die Base gegen Ätzalkali ziemlich empfindlich zu sein scheint und sich bei dessen Gegenwart an der Luft rötlich färbt. Die Base wird von Alkohol sehr leicht, von Benzol und Äther auch in der Wärme nur sehr schwer, von Petroläther kaum aufgenommen. Aus Wasser kann man sie in farblosen, derben Blättern erhalten, die bei 175°—176° schmelzen und 1 Mol. Krystallwasser enthalten; je nach der Konzentration bilden sich zuweilen auch kleine Krystalldrusen. Ausbeute 1,3 g.

Bestimmung des Krystallwassers:
0,2105 g gaben im Toluolbade 0,0235 g H_2O ab.

Berechnet für $C_4H_8N_4S + 1H_2O$:		Gefunden:
H_2O	11,11	11,16 %.

Zur Stickstoffbestimmung wurde die wasserfreie Substanz verwandt.
0,1199 g gaben 41,4 ccm N bei 19° und 732 mm.

Berechnet für $C_4H_8N_4S$:		Gefunden:
N	38,88	38,88 %.

Kocht man die Thiobiazolbase in Alkohol mit Quecksilberoxyd längere Zeit, so färbt sich das Oxyd wohl etwas dunkler, auch wird die Lösung gelb, jedoch findet weder Entschwefelung, noch Oxydation statt. Dieses Verhalten steht in auffallendem Gegensatz zu dem der entsprechenden Phenylverbindung, des Thiobiazoldianils[1]), das sich zu einer roten Azoverbindung oxydieren läßt; wir können hierfür eine Erklärung nur in der Annahme finden, daß die Methylverbindung nicht in der Imin-, sondern in der oben bereits verzeichneten Aminform vorliegt.

Nitrosamin, $C_4H_7N_4S.NO$. Läßt man in die salzsaure wäßrige Lösung des Dimethylaminothiobiazols Nitritlösung einfließen, so fällt das Nitrosamin als gelber Niederschlag aus; bei einiger Vorsicht kann man es hierbei auch gleich in Blättchen erhalten. Aus Alkohol, in dem die Substanz ziemlich leicht

[1]) Ber. 46, 2244.

löslich, fallen hell strohgelbe Blättchen an. Schmp. 136°. Selbst ganz geringe Mengen geben intensiv die Liebermannsche Reaktion.

0,1229 g gaben 44,3 ccm N bei 19° und 732 mm.

Berechnet für $C_4H_7ON_3S$:	Gefunden:
N 40,46	40,58 %.

Gegenüber dem Nitrosamin des oben erwähnten Thiobiazoldianils zeigt sich das vorliegende recht beständig; weder in siedendem Alkohol noch auf Zusatz von Mineralsäure war eine Veränderung bzw. Rotfärbung der Lösung zu beobachten, also auch hier die geringe Neigung, ein Oxydationsprodukt zu bilden.

Hydrazindicarbonthioallylamid, $C_3H_5NH.CS.NH.NH.CS.NHC_3H_5$.

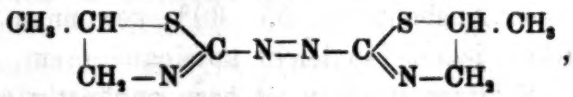
Freund und Wischewiansky[1]) haben diesen Diharnstoff durch mehrstündiges Kochen von Allylsenföl mit Hydrazin in Alkohol in einer Ausbeute von 55—60% gewonnen. Die Komponenten wirken jedoch so leicht aufeinander ein, daß dieses langdauernde Erhitzen unnötig ist bzw. ungünstig wirkt. Man erreicht daher seinen Zweck besser, wenn man Allylsenföl mit der 4fachen Menge Alkohol mischt, Hydrazinhydrat ($^1/_2$ Mol.) hinzugibt und die Flüssigkeit 20 Minuten lang auf dem Wasserbade beim Sieden erhält; das Amid krystallisiert dann ganz rein in schön silberglänzenden Blättchen aus. Schmp. 186°. Ausbeute 80% der theoretisch berechneten.

Bringt man Hydrazindicarbonthioallylamid im Paraffinbad zum Schmelzen, so entweicht unter Aufschäumen Schwefelwasserstoff, schließlich fließt die Masse zu einem gelben Öl zusammen, das, sobald die Temperatur über 190° steigt, nochmals sehr lebhaft aufsiedet unter Hinterlassung einer braunen, harzigen Masse. Nach dem ersten Aufschäumen fand sich noch ein wesentlicher Teil Diharnstoff unverändert vor, während durch längeres Erhitzen bei Schmelztemperatur erhebliche Mengen von unangenehm riechenden, öligen Produkten resultierten, weshalb wir den Prozeß nicht weiter verfolgt haben. Eine glatten Kondensation wie beim Schmelzen des Hydrazindicarbonthiophenylamids[2]) erfolgt jedenfalls nicht.

[1]) Ber. 26, 2878. [2]) Das. 46, 2243.

Die Einwirkung von konz. Salzsäure vollzieht sich in der von Freund und Heilbrun[1]) geschilderten Weise. Wir trennten die Reaktionsprodukte, indem wir die salzsaure Flüssigkeit mit Wasser verdünnten und dann mit Ammoniak übersättigten, wobei das basische Dipropylen-ψ-hydrazodicarbonthiamid ausfällt, während aus dem Filtrat beim Ansäuern das Allylaminothiobiazolthiol auskrystallisiert. Das erstere, dem wir aus dem eingangs angeführten Grunde den kürzeren Namen Hydrazomethylthiazolin geben möchten, besitzt die von Freund und Heilbrun angegeben Eigenschaften, nur bezüglich des Verhaltens bei der Oxydation können wir die Angaben nicht bestätigen. In siedendem Benzol mit Quecksilberoxyd behandelt, gibt es nämlich 2 Atome Wasserstoff ab; aus dem rotgefärbten Filtrat vom entstandenen Quecksilberoxydul läßt sich beim Einengen

Azomethylthiazolin,



isolieren, zu dessen Darstellung man sich jedoch mit weit besserem Erfolg der salpetrigen Säure bedient.

Freund und Heilbrun haben bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Hydrazomethylthiazolin das Dinitrosamin, $C_8H_{12}N_4S_2(NO)_2$, gewonnen. Nimmt man die Hydrazoverbindung in verdünnter Salzsäure auf und fügt Natriumnitrit hinzu, so entsteht sofort ein dicker, gelber Niederschlag, der sehr unbeständiger Natur ist und in Lösung — in Alkohol wie in Benzol — außerordentlich leicht Nitrose abgibt. Bei einiger Vorsicht läßt sich das Nitrosamin aus mäßig warmem Benzol krystallisieren, wobei es in gelben, drusenförmig verwachsenen Nädelchen erhalten wird, die sich gegen 120° bräunen und bei 133° unter Abgabe nitroser Gase schmelzen. Im Gegensatz zu der von Freund und Heilbrun beschriebenen Verbindung enthält unsere Substanz nur eine Nitrosogruppe.

0,1363 g gaben 32,8 ccm N bei 17° und 742 mm.

Berechnet für $C_8H_{13}ON_5S_2$:	Gefunden:
N 27,41	27,65 %.

[1]) Ber. 29, 859.

Wie oben bemerkt, geben die Lösungen des Nitrosamins beim Erwärmen nitrose Gase ab, und zwar färben sie sich dabei infolge der Bildung des Azomethylthiazolins intensiv rot. Behufs Darstellung des Azokörpers hält man die alkoholische Lösung des Nitrosamins einige Minuten lang im Sieden, kühlt ab und versetzt mit reichlich Wasser, worauf das in Alkohol leicht lösliche Azothiazolin in schönen, bräunlich orangeroten Nadeln vom Schmp. 94° auskrystallisiert. Die Substanz ist auf die Dauer nicht haltbar; nach längerem Liegen färben sich die Nadeln, ohne ihren Glanz zu verlieren, schwarzbraun.

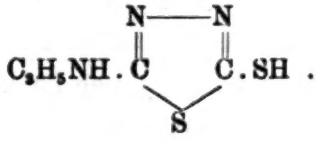
0,153 g gaben 32,6 ccm N bei 18° und 741 mm.

Berechnet für $C_8H_{12}N_4S_2$:		Gefunden:
N	24,56	24,37 %.

Bei der Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure, die in Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur leicht von statten geht, liefert Azomethylthiazolin die Hydrazoverbindung wieder zurück.

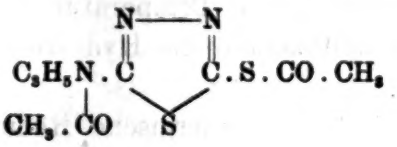
Die Hydrazobase durch energische Reduktion in Aminomethylthiazolin überzuführen, gelang nicht. Während die Base in ätzalkalischer Lösung leicht einem tiefer greifenden Zerfall unterliegt — die alkalisch-alkoholische Lösung färbt sick dunkelviolett —, ist sie gegen saure Reduktionsmittel auffallend beständig.

Allylaminothiobiazolthiol,



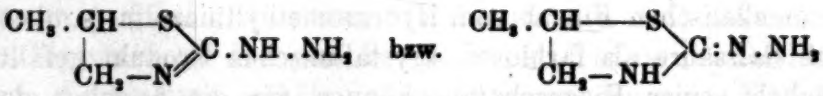
Dieses von Freund und Heilbrun a. a. O. als „Allyldithiourazol“ beschriebene Mercaptanderivat wird aus dem ammoniakalischen Filtrat vom Hydrazomethylthiazolin (s. oben) durch Salzsäure als farbloses, krystallinisches Produkt gefällt; bezüglich seiner Eigenschaften können wir die Angaben der genannten Forscher nur bestätigen. Als Mercaptan ist die Verbindung charakterisiert einerseits durch ihre stark saure Natur — sie löst sich spielend in Ammoncarbonat —, andererseits durch die Neigung, sich zu dem entsprechenden Disulfid zu oxydieren. Dieses von Freund und Heilbrun als „Azo-

verbindung (?)" angeführte Oxydationsprodukt wird in quantitativer Ausbeute aus der alkoholischen Lösung des Thiols durch Eisenchlorid als gelber Niederschlag gefällt, der aus Alkohol in gelben, glänzenden Blättchen vom Schmp. 174° krystallisiert. Der Schmelzpunkt liegt also etwas höher, wie Freund und Heilbrun angeben, auch ist die Substanz in Benzol und Äther sehr schwer löslich. Fügt man zur alkalisch-alkoholischen Lösung des Thiobiazols Jodmethyl in reichlichem Überschuß, so krystallisiert nach kurzer Zeit die von Freund und Heilbrun a. a. O. bereits beschriebene Methylverbindung aus. Daß hier nur eine Methylgruppe aufgenommen wird und diese so außerordentlich leicht, steht vollkommen im Einklang mit unserer Auffassung, ebenso die Tatsache, daß die Diacetylverbindung dazu neigt, eine Acetylgruppe abzugeben, denn ein Blick auf diese Verbindung in unserer Formulierung



zeigt, daß das eine Acetyl an Schwefel gebunden und somit leicht abspaltbar sein muß. Überdies sollte das Monomethylderivat eines Allyldithiourazols noch saure Eigenschaften aufweisen, die aber hier tatsächlich nicht vorhanden; die Methylverbindung ist vielmehr entsprechend unserer Formel basischer Natur und bildet ein in Wasser lösliches Chlorhydrat, das aus Alkohol–Äther ohne Mühe krystallinisch zu gewinnen ist.

Nach den bisherigen Erfahrungen hätte man wohl erwarten dürfen, aus dem 4-Allylthiosemicarbazid, $C_3H_5NH.CS.NH.NH_2$, durch Umlagerung das isomere Methylthiazolylhydrazin,



gewinnen zu können. Das Semicarbazid blieb jedoch beim Erwärmen mit konz. Salzsäure entweder unverändert, oder bei längerem Kochen zerfiel es unter Abspaltung von Allylsenföl. Im folgenden seien nun einige gemischte Hydrazindicarbamide und ihr Verhalten gegen Salzsäure behandelt.

4-Allyl-1-carbonthiomethylamido-thiosemicarbazid,

$$C_3H_5.\overset{4}{N}H.\overset{3}{C}S.\overset{2}{N}H.\overset{1}{N}H.CS.NH.CH_3,$$

aus 4-Allylthiosemicarbazid und Methylsenföl. Man vereinigt äquimolekulare Mengen der Komponenten in Alkohol und kocht ca. $^1/_4$ Stunde lang, worauf das Additionsprodukt beim Erkalten der Flüssigkeit als farblose Krystallmasse sich abscheidet. Beim Umkrystallisieren aus Alkohol entstehen glänzende Blättchen vom Schmp. 194°. Ziemlich leicht löslich in siedendem Alkohol und Eisessig, auch löslich in heißem Wasser, fast unlöslich in Benzol, Äther und Chloroform.

0,1283 g gaben 31,3 ccm N bei 18° und 725 mm.

Berechnet für $C_6H_{12}N_4S_2$:	Gefunden:
N 27,45	27,30 %.

Löst man vorstehenden Diharnstoff in konz. Salzsäure und hält die Flüssigkeit einige Minuten lang im Sieden, so entsteht das oben bereits beschriebene Allylaminothiobiazolthiol, das beim Abkühlen der Lösung und Verdünnen mit Wasser in den farblosen Nadeln vom Schmp. 135° auskrystallisiert. Im Filtrat fanden wir beim Eindampfen Methylaminchlorhydrat.

4-Allyl-1-thiocarbanildothiosemicarbazid,

$$C_3H_5NH.CS.NH.NH.CS.NHC_6H_5,$$

aus 4-Allylthiosemicarbazid und Phenylsenföl. Die Komponenten vereinigen sich in siedendem Alkohol leicht miteinander; das Additionsprodukt krystallisiert aus Alkohol in farblosen, glänzenden Blättchen vom Schmp. 183°. In Alkohol auch bei Siedetemperatur ziemlich schwer löslich, fast unlöslich in Benzol, Äther und Chloroform.

0,1126 g gaben 20,9 ccm N bei 17° und 734 mm.

Berechnet für $C_{11}H_{14}N_4S_2$:	Gefunden:
N 21,04	21,10 %.

Wird die Lösung des Thioharnstoffs in konz. Salzsäure einige Minuten lang beim Sieden erhalten, dann mit Wasser verdünnt und abgekühlt, so kommt ein farbloses Produkt saurer Natur zur Abscheidung, das aus siedendem Wasser in Nädelchen vom Schmp. 136° anschießt und sich identisch erwies mit Allylaminothiobiazolthiol (s. oben). In der salzsauren

Reaktionsflüssigkeit fand sich außerdem im wesentlichen nur noch Anilinchlorhydrat vor.

4-Allyl-1-thiocarbamido-thiosemicarbazid, $C_3H_5NH.CS.NH.NH.CS.NH_2$.

4-Allylthiosemicarbazid wird in der berechneten Menge n/10 Salzsäure gelöst, die äquimolekulare Menge Rhodankalium hinzugegeben und die Flüssigkeit $^1/_2$ Stunde lang am Rückflußkühler gekocht. Das beim Erkalten auskrystallisierende Semicarbazid setzt sich aus Alkohol in kleinen, farblosen Prismen ab. Schmp. 184°—185°. In Wasser und Alkohol in der Wärme leicht löslich, in Äther und Benzol fast unlöslich. Die Ausbeute betrug 65% der theoretisch berechneten.

0,1186 g gaben 30,3 ccm N bei 17° und 739 mm.

Berechnet für $C_5H_{10}N_4S_2$:	Gefunden:
N 29,47	29,24 %.

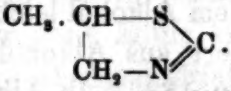
Der neue Diharnstoff wird von konz. Salzsäure bereits bei gewöhnlicher Temperatur aufgenommen; hat man die Lösung einige Minuten lang gekocht, so bleibt sie beim Erkalten auch auf Zusatz von Wasser klar. Übersättigt man jetzt mit Ammoniak, so fällt eine farblose Base aus, die aus Alkohol in büschelförmig verwachsenen Nädelchen krystallisiert. Schmp. 156°. Ausbeute 50% des Ausgangsmaterials. In Wasser und Alkohol in der Wärme leicht, in Äther kaum löslich.

0,1507 g gaben 39,5 ccm N bei 18° und 730 mm.

Berechnet für $C_5H_{10}N_4S_2$:	Gefunden:
N 29,47	29,48 %.

Der Analyse zufolge liegt also das dem Ausgangkörper isomere

1-Methylthiazolylthiosemicarbazid,



vor. Es zeigt neben deutlich basischen auch saure Eigenschaften und wird von verdünnten Säuren wie von Ätzlaugen gelöst. Aus der konzentrierten alkoholischen Lösung wird durch alkoholische Salzsäure das Chlorhydrat krystallinisch gefällt; das Salz ist sehr hygroskopisch und in Wasser sehr leicht löslich. Aus der wäßrigen Lösung des salzsauren Salzes wird durch Nitrit ein leicht zersetzliches Nitrosamin gefällt, welches sich außerordentlich leicht in einen braunen Körper, das Azoderivat $C_4H_6NS.N{=}N.CS.NH_2$, umwandelt.

1-Carbothioallylamidosemicarbazid, $C_3H_5NH.CS.NH.NH.CO.NH_2$,

kann sowohl aus Semicarbazid und Allylsenföl als auch aus 4-Allylthiosemicarbazid und Kaliumcyanat aufgebaut werden.

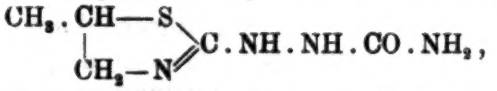
Wir haben die für unsere Zwecke erforderliche Quantität auf letzterem Wege dargestellt, indem wir das leicht zugängliche Allylthiosemicarbazid durch die entsprechende Menge n/10 Salzsäure ins Chlorhydrat überführten, zu dieser Lösung Kaliumcyanat (1 Mol.) gaben und schwach erwärmten. Dabei scheidet sich der gewünschte, neue Diharnstoff nach wenigen Augenblicken als weißes, krystallines Produkt aus, das in heißem Wasser und Alkohol leicht, in Benzol und Äther fast unlöslich. Schmp. 189°. Ausbeute ca. 80% der berechneten.

0,1114 g gaben 31,5 ccm N bei 19° und 741 mm.

Berechnet für $C_5H_{10}ON_4S$:		Gefunden:
N	32,18	32,23 %.

Die Umlagerung der vorstehenden Allylverbindung in das

1-Methylthiazolylsemicarbazid,



vollzieht sich in kochender Salzsäure innerhalb weniger Minuten. Da die neue Base in Wasser ziemlich leicht löslich, so muß man zur Abscheidung derselben die Reaktionsflüssigkeit stark einengen; übersättigt man alsdann mit Ammoniak, so setzt sich die Base nach längerem Stehen in bräunlichen Krusten ab, die in absolutem Alkohol weniger leicht löslich als in Wasser sind, von Äther kaum, von Benzol und Chloroform sehr schwer aufgenommen werden. Die Lösung in absolutem Alkohol liefert auf Zusatz von Äther farblose, glänzende Nädelchen, die bei 163° schmelzen. Die Verbindung zeigt stark basische Natur, löst sich spielend in verdünnter Essigsäure, während sie im Gegensatz zu dem entsprechenden Thiosemicarbazid (s. oben) saure Eigenschaften nicht erkennen läßt, ein Beweis, daß die Säurenatur des letzteren durch die Gegenwart der Thiocarbamidgruppe bedingt ist; doch treten in alkoholischem Kali wie bei dem Hydrazomethylthiazolin Färbungen auf, zunächst eine gelbliche, die an der Luft allmählich in Grün übergeht.

0,115 g gaben 31,7 ccm N bei 13° und 739 mm.
0,1282 g gaben 0,1724 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_5H_{10}ON_4S$:		Gefunden:
N	32,18	32,00 %
S	18,59	18,47 „ .

4-Allyl-1-carbanilidothiosemicarbazid,

$$C_3H_5.\overset{4}{N}H.\overset{3}{C}S.\overset{2}{N}H.\overset{1}{N}H.CO.NH.C_6H_5.$$

4-Allylthiosemicarbazid wird in siedendem Benzol gelöst und Phenylcyanat (1 Mol.) in kleinen Portionen hinzugegeben, wobei das in Benzol kaum lösliche Additionsprodukt alsbald zur Abscheidung kommt. Man krystallisiert es aus siedendem

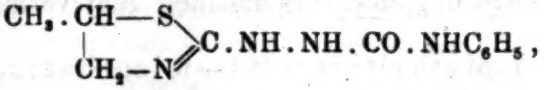
Alkohol um und erhält so farblose, verfilzte Nädelchen, die bei 192° schmelzen. Ausbeute fast quantitativ.

0,1411 g gaben 27,8 ccm N bei 17° und 735 mm.

Berechnet für $C_{11}H_{14}ON_4S$:	Gefunden:
N 22,40	22,43 %.

Auch dieser Allylthioharnstoff wandelt sich in siedender konz. Salzsäure in kurzer Frist (5—10 Minuten) in das entsprechende Thiazolderivat um; die Beendigung des Prozesses ist daran zu erkennen, daß die erkaltete Flüssigkeit auch beim Verdünnen mit Wasser klar bleibt. Das

1-Methylthiazolyl-4-phenylsemicarbazid,

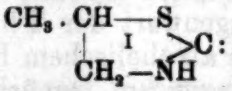


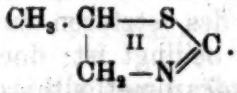
wird aus der salzsauren Lösung durch Ammoniak als ölige, nach längerer Zeit erstarrende, bräunliche, krümelige Masse abgeschieden. Leicht löslich in siedendem Alkohol, erheblich schwerer in Benzol, kaum löslich in Wasser und Äther. Aus Alkohol schießt die Base auf Zusatz von Äther in farblosen Nädelchen vom Schmp. 157° an. Die Ausbeute war gering; der Diharnstoff erfährt in der siedenden Salzsäure jedenfalls auch eine anderweitige Veränderung bzw. Aufspaltung.

0,0775 g gaben 14,8 ccm N bei 10° und 748 mm.

Berechnet für $C_{11}H_{14}ON_4S$:	Gefunden:
N 22,40	22,63 %.

Schließlich haben wir den Gabrielschen Propylen-ψ-thioharnstoff[1]) noch auf sein Verhalten gegen salpetrige Säure geprüft, um zu erfahren, ob diese Verbindung sich hier als Methylimino- (I) oder Methylamino-thiazol (II) verhält:





Bei der Darstellung des ψ-Thioharnstoffs machten wir zunächst die Erfahrung, daß zur Umlagerung des Thiosinamins mittels Salzsäure ein mindestens zweistündiges Erhitzen unter Druck bei 100° erforderlich ist. Wir isolierten den ψ-Thioharnstoff in Form des Chlorhydrats, das aus Alkohol—Äther in derben, farblosen Nadeln oder Prismen vom Schmp. 127° auskrystallisiert. Das Salz wurde in Wasser gelöst und mit der äquimolekularen Menge Natriumnitritlösung versetzt. Da hierbei keine Fällung erfolgte, auch keine Gasentwicklung zu beobachten war, wurde die Flüssigkeit zunächst vorsichtig auf dem Wasserbade eingedampft, schließlich im evakuierten Exsiccator über Schwefelsäure vollkommen zur Trockne gebracht und

[1]) Ber. 22, 2985.

darauf der Rückstand mit Alkohol extrahiert, wobei das vorhandene Chlornatrium zurückbleibt. Der alkoholische Auszug lieferte auf Zusatz von Äther zu Drusen vereinigte Nädelchen, die sich als das Nitrit des Propylen-ψ-thioharnstoffs, $C_4H_8N_2S.HNO_2$, erwiesen.

Berechnet für $C_4H_9O_2N_3S$:	Gefunden:
N 25,76	25,45 %.

Aus dem Nitrit, dessen Existenz und Beständigkeit unter den oben genannten Bedingungen schon gegen die Aminoformel (II) einnimmt, suchten wir durch längeres Behandeln in siedendem Alkohol das Nitrosamin zu gewinnen; dabei entstand in allerdings geringer Menge eine krystalline Substanz vom Schmp. 84°, die die Liebermannsche Reaktion gab. Dieser Befund steht also mit dem Ergebnis der Gabrielschen Untersuchung vollkommen im Einklang.

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

130. Über Diphenylamidoessigsäure;

von

R. Stollé.

Daß Diphenylamidoessigsäure[1]) bislang nicht dargestellt worden ist, trotzdem sie als Ausgangskörper zur Gewinnung des bislang unbekannten N-Diphenylindigos in Frage kommt, hat wohl seinen Grund darin, daß die üblichen Methoden zur Gewinnung disubstituierter Glycinabkömmlinge bei Anwendung von Diphenylamin versagten.

Die Darstellung des Diphenylamidoessigsäureesters gelang zunächst bei Einwirkung von Diphenylamin auf Diazoessigester. Th. Curtius[2]) hat Anilinoessigsäureester durch Erhitzen von Diazoessigester mit Anilin erhalten.

Ein Vorversuch zeigte, daß Diazoessigsäureäthylester (1,07 g) bei vorsichtigem Erwärmen mit Diphenylamin (1,63 g) auf 120° allen Stickstoff (231 ccm bei 16° und 755 mm Druck = 24,84 %, ber. für $N_2CHCOOC_2H_5$ 24,60 %) abgab.

12 Proben (je 1,1 g Diazoessigester und 1,6 g Diphenylamin) wurden im Luftbad vorsichtig auf 120°—130°[3]) erhitzt,

---

[1]) Diphenylglycin-o-carbonsäure ist in dem D.R.P. 216748 Chem. Centr. 1910, I, S. 309 von der Bad. Anilin- und Sodafabrik beschrieben.

[2]) Dies. Journ. [2] 38, 437.

[3]) Erhitzt man höher, so bewirkt die Reaktionswärme leicht eine Temperatursteigerung auf über 200°.

dann herausgenommen; eine weitere Steigerung der Temperatur wurde gegebenenfalls durch Kühlung verhindert. Der so gewonnene Diphenylamidoessigester wurde im Vakuum destilliert; die bei 20 mm Druck bei 205° übergehende Fraktion ergab den richtigen Stickstoffgehalt.

0,3472 g gaben 16 ccm N bei 12° und 759 mm.

$C_{16}H_{17}O_2N$. Ber. N 5,49 Gef. 5,43 %.

Die Säure wurde durch Verseifung des Esters mit wäßrig-alkoholischem Kali gewonnen.

Es wurde dann die Einwirkung von Chloressigsäure auf Diphenylamin untersucht. Beim Erhitzen mit Wasser oder Alkali konnte Bildung von Diphenylamidoessigsäure nicht festgestellt werden. Die Darstellung derselben gelang erst, als Diphenylamin und Monochloressigsäure in molekularem Verhältnis 40—50 Stunden lang auf 180°—200° etwa im offenen Gefäß oder im Autoklaven (hier wurde gleichzeitig Kohlensäuredruck angewandt) erwärmt wurden. Das Reaktionsprodukt wurde mit Äther und Wasser behandelt, die ätherische Schicht dann mit Sodalösung ausgeschüttelt. Diese wurde vorsichtig mit verdünnter Essigsäure angesäuert, etwa zunächst ausfallende Schmieren wurden entfernt. Bei weiterem Zusatz von Säure schied sich Diphenylamidoessigsäure in farblosen Flocken, die scharf abgesaugt und mit Wasser gewaschen wurden, ab. Nadeln als Petroläther. Schmp. etwa 113° (wechselt mit der Art des Erhitzens).

0,202 g gaben 11,3 ccm N bei 21° und 755 mm.
0,1751 g gaben 0,4749 g CO_2 und 0,0908 g H_2O.

$C_{14}H_{13}O_2N$.	Ber.	C	74,00	Gef. 73,97 %
		H	5,72	5,80 „
		N	6,17	6,28 „ .

Diphenylamidoessigsäure ist außerordentlich leicht in Äther, Alkohol, Aceton, Essigester, Chloroform, wenig in der Hitze in Petroläther und Wasser löslich. Sie zerfällt sehr leicht, schon bei 110°—120°, unter Kohlensäureabspaltung; wird sie in Gegenwart von Diphenylamin erhitzt, läßt sich schon bei etwa 50° CO_2-Entwicklung feststellen.

Die Ausbeuten an Diphenylamidoessigsäure beim Erhitzen von Diphenylamin mit Chloressigsäure waren sehr schlecht und schwankten zwischen 5 und 10%, was wohl genügend durch die Zersetzlichkeit der Säure erklärt ist. Daß solche trotz der hohen Temperatur gewonnen wird, ist vielleicht auf die größere Beständigkeit in Gegenwart der gebildeten Salzsäure oder auch der unveränderten Chloressigsäure zurückzuführen. Ebenso muß noch näher untersucht werden, inwieweit Kohlensäuredruck eine Rolle spielt.

Ist Diphenylamidoessigsäure unrein, so färbt sie sich beim Aufbewahren schnell blau. Salpetersäure ruft, auch in stark

verdünnter wäßriger Lösung, eine intensiv rotviolette Färbung hervor, wobei wohl Zwischenbildung von Methyldiphenylamin, welches durch Salpetersäure violett gefärbt werden soll, anzunehmen ist.[1]) Bei dieser Gelegenheit wurde festgestellt, daß auch Methyl- und Äthylphenylglycin sich mit verdünnter Salpetersäure färben, worauf nach längerem Stehen gelbe bis gelbbraune Körper sich abscheiden, die Nitroderivate des Dimethyl- und Methyläthylanilins darstellen dürften und näher untersucht werden sollen.

Diphenylamidoessigsäureester wurde auch durch Erhitzen von Bromessigester mit Diphenylamin auf 160° erhalten. Herr stud. H. Lichtenberger ist mit der Fortsetzung der Untersuchung, die auch auf die anderen in Betracht kommenden Methoden, Einwirkung von Halogenmalonester auf Diphenylamin, von Halogenessigester auf Methyldiphenylamin[2]), von Formaldehyd und Cyankalium auf Diphenylamin[3]), von Diphenylamin auf Aminoacetonitril[4]), Reduktion von Diphenylamidooxalsäure[5]), ausgedehnt werden soll, beschäftigt.

---

131. Über Dimethyloxanilid;

von

R. Stollé und **M. Luther.**

C. A. Bischoff und E. Fröhlich[6]) sprechen einen bei der Einwirkung von Methylanilin auf Oxalsäuredimethylester bei 200° erhalten aus den Destillationsprodukten sich in farblosen Krystallen vom Schmp. 86° abscheidenden Körper als Dimethyloxanilid an. Die Analysenzahlen hatten stimmende Werte ergeben. Sie machen bei dieser Gelegenheit darauf aufmerksam, daß die von L. M. Norton und W. D. Livermore[7]) als

---

[1]) Phenylanthranilsäure liefert ebenfalls mit Salpetersäure eine intensiv violette Lösung; vgl. C. Graebe u. K. Lagodzinski, Ann. Chem. 276, 44 (1893).

[2]) Vgl. Einwirkung von Chloressigsäure und Chloressigsäureäthylester auf Dimethylanilin, Ber. 12, 2206 (1879); 17, 2260 (1884).

[3]) H. Bucherer, Ber. 37, 2825 (1904), hat ω-Cyandimethylanilin aus oxymethylensulfonsaurem Natrium, Monomethylanilin und Cyankalium dargestellt. Th. St. Warunis u. Fr. Sachs haben die gleiche Verbindung aus Formaldehydcyanhydrin und Monomethylanilin, Ber. 37, 2636 (1904), erhalten. Vgl. auch E. Knoevenagel, Ber. 37, 4083 (1904), u. O. Hinsberg u. J. Rosenzweig, Ber. 27, 3258 (1894).

[4]) D.R.P. 142559; Friedländer VII, S. 251; Bad. Anilin- u. Sodafabrik, Verfahren zur Arylierung von α-Aminonitrilen.

[5]) Reduktion von Oxanilsäure: D.R.P. 64909; Friedl. III, S. 284.

[6]) Ber. 39, 3979 (1906).

[7]) Ber. 20, 2273 (1887).

Methyloxanilid beschriebene, bei 249°—251° siedende Flüssigkeit unmöglich das Derivat der Oxalsäure gewesen sein könne. Nun ist offenbar auch der von C. A. Bischoff und E. Fröhlich erhaltene Körper kein oder höchstens sehr unreines Dimethyloxanilid.

Bei der Darstellung des Methyloxanilsäurechlorids aus Methylanilin und Oxalchlorid erhielten wir in kleinen Mengen einen festen, bei 110° schmelzenden Körper, der dann leicht in quantitativer Ausbeute bei der Einwirkung von 1 Mol. Oxalylchlorid auf 4 Mol. Methylanilin gewonnen wurde. Aus Alkohol feine Nadeln.

0,2197 g gaben 15,4 ccm N bei 20° und 756 mm.
0,1752 g gaben 0,4589 g CO_2 und 0,0918 g H_2O.

$C_{16}H_{16}O_2N_2$.	Ber.	C	71,64	Gef. 71,44 %.
		H	5,97	5,87 „
		N	7,82	7,91 „ .

Dimethyloxanilid löst sich sehr leicht in heißem, mäßig in kaltem Alkohol, wenig in Äther und in heißem Wasser. Salzsäure spaltet bei längerem Kochen das Dimethyloxanilid in Oxalsäure und Methylanilin.

Die eingangs erwähnten Angaben von L. M. Norton und W. D. Livermore, sowie C. A. Bischoff und E. Fröhlich sind in das Schrifttum (Beilstein II, S. 411 und M. M. Richter, Lexikon) übergegangen, nun aber zu streichen.

Heidelberg, Chemisches Institut der Universität.

Zur Kenntnis der katalytischen Wirkung;

von

H. J. Prins.

In der gleichnamigen Abhandlung[1]) habe ich irrtümlicherweise angegeben, daß Menschutkin ein Additionsprodukt $C_2H_4Br_2.AlBr_3$ gefunden hat. Wie Herr Menschutkin mir freundlichst berichtet, verbinden sich Aluminiumbromid und Äthylenbromid nicht miteinander.[2])

Zaandam, Juli 1914.

[1]) Dies. Journ. [2] 89, 442.
[2]) Chem. Centr. 1910, II, S. 143. Siehe Originalarbeit.

Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Leipzig.

Zur Photochemie des Phenylacetaldehyds; Bildung des Triphenylparaldehyds und anderer Polymerer;

von

Hans Stobbe und Alfred Lippold.

Bei Gelegenheit eines Gespräches über Polymerisationen machte uns Herr Ed. Gildemeister auf die Verdickungserscheinungen aufmerksam, die der Phenylacetaldehyd bei längerer Aufbewahrung zeigt. Da nun unseres Wissens hierüber keine eingehenden Untersuchungen gemacht worden sind und da die Firma Schimmel & Co. in Miltitz bei Leipzig uns auf Veranlassung des Herrn Gildemeister reichliches Material zur Verfügung stellte, haben wir den Aldehyd in dieser Richtung studiert.

Beobachtungen bei der Reindarstellung des Phenylacetaldehyds.

Das uns gelieferte ölige Präparat war von der Dampfdestillation her (der besseren Haltbarkeit wegen) durch Wasser getrübt. Es wurde nach dem Trocknen mit Chlorcalcium bei 18 mm Druck fraktioniert aus einem Kolben[1]), der sowohl die Temperatur der siedenden Flüssigkeit (am Thermometer *A*), als auch die Temperatur des übergehenden Dampfes (am Thermometer *B*) zu bestimmen gestattet. Wir haben im ganzen drei Fraktionen aufgefangen.

Fraktion I. Bei langsamem Erwärmen in einem Metallbade schwankte die Temperatur der siedenden Flüssigkeit am Thermometer *A* zunächst zwischen 105°—111°; Thermometer *B* blieb konstant bei 88°. Unter diesen Verhältnissen ging der größte Teil des Präparates als nahezu reiner Phenylacetaldehyd über. Es ist die Periode der Destillation

[1]) Stobbe u. Reuss, Ann. Chem. 391, 154 (1912).

des in dem Ole bereits vorhandenen monomeren Aldehyds. — Während nun *A* bei weiterem Erhitzen langsam von 112° auf 160° stieg, zeigte *B* immer noch 88°. Das hierbei gewonnene, weit geringere Destillat war ebenfalls Phenylacetaldehyd, der aber nicht ursprünglich in dem Öle vorhanden, sondern erst durch Zersetzung von bereits anwesenden Polymeren des Aldehyds entstanden war. Dies ist die Periode der Depolymerisation.

Der Phenylacetaldehyd behielt nach nochmaliger Rektifikation den Siedep. 88° (bei 18 mm) bei. Semmler[1]) fand 85°—86° (bei 10 mm), Rassow und Burmeister[2]) 86° (bei 16 mm).

Die von anderen Forschern ausgeführten Elementaranalysen von Aldehydpräparaten verschiedener Provenienz haben zum Teil wenig befriedigende Resultate geliefert. So erhielt Étard[3]) durchschnittlich 1,3%, Murray[4]) 3,5%, Rassow und Burmeister 1,2% Kohlenstoff zu wenig. Die in der üblichen Weise ausgeführten Analysen unseres Präparates lieferten richtige Resultate.

I. 0,2237 g gaben 0,6550 g CO_2 und 0,1362 g H_2O.
II. 0,1739 g gaben 0,5083 g CO_2 und 0,1047 g H_2O.

	Berechnet für C_8H_8O:	Gefunden: I.	II.
C	80,00	79,85	79,72 %
H	6,67	6,81	6,74 „ .

Molekulargewicht in siedendem Chloroform:

I. 0,3069 g in 41,27 g $CHCl_3$ gaben eine Erhöhung von 0,225°.
II. 0,5010 g in 41,27 g $CHCl_3$ gaben eine Erhöhung von 0,380°.

	Berechnet für C_8H_8O:	Gefunden: I.	II.
M.-G.	120	119	115 .

Der Brechungsexponent hatte bei zu verschiedenen Zeiten hergestellten Fraktionen die Werte

$N_C^{20°}$: 1,52161; 1,52247 und 1,52204.
Im Mittel 1,52204.

---

[1]) Ber. 42, 589 (1909).
[2]) Dies. Journ. [2] 84, 487 (1911).
[3]) Ann. chim. phys. 22, 248 (1881). Die hier angegebenen theoretischen Werte C = 78,68 und H = 8,20 sind nicht richtig berechnet.
[4]) Inaug.-Diss. Leipzig 1903.

Wir haben im folgenden solche Phenylacetaldehydpräparate, deren Exponenten innerhalb relativ enger Grenzen um diesen Mittelwert schwankten, für annähernd rein angesprochen.

Die höher siedenden Fraktionen. Wird das Erhitzen nach der Gewinnung des monomeren Phenylacetaldehyds fortgesetzt, so erhält man höher siedende Fraktionen.

Fraktion II, Thermometer *A* 160°—216°, *B* 88°—97°
„ III, „ *A* 216°—240°, *B* 97°—210°.

Die Fraktion II war ein schwach gelbes Öl. Ausbeute gering. Der Brechungsexponent $N_C^{20°} = 1{,}55422$.

Molekulargewicht in siedendem Chloroform:

I. 0,3235 g in 43,36 g $CHCl_3$ gaben eine Erhöhung von 0,170°.
II. 0,5014 g in 41,27 g $CHCl_3$ gaben eine Erhöhung von 0,270°.

	Berechnet für C_8H_8O:	Gefunden: I.	II.
M.-G.	120	158	162.

Die höheren Werte der Molekulargewichtsbestimmungen lassen darauf schließen, daß diese Fraktion außer dem monomeren Phenylacetaldehyd noch eins oder das andere der später zu besprechenden, unzersetzt übergegangenen Polymeren enthalten haben wird.

Durch diese Annahme finden vielleicht auch die relativ großen Abweichungen in den N_C-Werten der Fraktion I ihre Erklärung. Dem monomeren Aldehyd könnten zuweilen sehr wohl Spuren von polymeren beigemengt sein, die den Siedepunkt nicht beeinflussen, wohl aber den Wert der Brechungsexponenten beträchtlich erhöhen.

Die Fraktion III, ein gelbes Öl, wurde der geringen Menge wegen nicht genauer untersucht. Es wird aus polymerem Phenylacetaldehyd und seinen Zersetzungsprodukten bestanden haben.

Polymerisation des Phenylacetaldehyds in Gegenwart von Säuren.

Es ist bekannt, daß der Acetaldehyd bei Gegenwart von Säuren (Schwefelsäure, Salzsäure, schweflige Säure u. a.) entweder zu Paraldehyd oder zu Metacetaldehyd polymerisiert wird. Es war daher naheliegend, zunächst auch das Verhalten des

Phenylacetaldehyds gegen diese Reagentien zu erforschen, und so die Natur etwa entstehender Polymerer kennen zu lernen. Wir wählten Schwefelsäure und Salzsäure verschiedener Konzentration, Ameisensäure, Eisessig und Pikrinsäure.

Mit 23prozent. Schwefelsäure.

Nach mehrtägigem Stehen des Phenylacetaldehyd-Säuregemisches bei Zimmertemperatur schieden sich farblose Krystalle ab, die nach öfterem Umkrystallisieren aus Alkohol geruchlos wurden. Schmp. 155°—156°.

I. 0,2290 g gaben 0,6740 g CO_2 und 0,1408 g H_2O.
II. 0,2036 g gaben 0,5967 g CO_2 und 0,1231 g H_2O.

	Berechnet für C_8H_8O:	Gefunden: I.	II.
C	80,00	80,27	79,93 %
H	6,67	6,88	6,76 „.

Das Molekulargewicht wurde sowohl nach der Gefrier-, als auch nach der Siedemethode bestimmt. In gefrierendem Benzol:

I. 0,4146 g in 31,18 g Benzol gaben 0,195° Erniedrigung.
II. 0,4080 g „ „ „ „ 0,180° „
III. 0,6710 g „ „ „ „ 0,320° „

	Berechnet für $(C_8H_8O)_3$:	Gefunden: I.	II.	III.
M.-G.	360	341	363	336

In siedendem Chloroform:

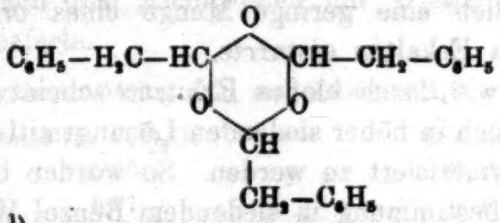
I. 0,8545 g in 42,53 g Chloroform gaben 0,142° Erhöhung.
II. 1,0992 g „ „ „ „ 0,211° „
III. 1,3106 g „ „ „ „ 0,272° „
IV. 1,5658 g „ „ „ „ 0,342° „
V. 1,8041 g „ „ „ „ 0,417° „
VI. 2,0477 g „ „ „ „ 0,492° „
VII. 2,3821 g „ „ „ „ 0,592° „

	Berechnet für $(C_8H_8O)_3$:	Gefunden: I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
M.-G.	360	512	443	410	389	368	354	342

Man ersieht hieraus, daß der Körper in gefrierendem Benzol und in siedendem Chloroform (abgesehen von den beiden Anfangswerten der zweiten Reihe) das Dreifache des Molekulargewichtes des Phenylacetaldehydes hat und daß er somit als ein Trimeres $(C_8H_8O)_3$ anzusprechen ist.

Der trimere Aldehyd ist leicht löslich in Benzol, Chloroform und Aceton, schwer in Alkohol, Äther, Eisessig, praktisch unlöslich in Wasser. In monomerem Phenylacetaldehyd lösen sich 2,7% Trimeres auf; der Brechungsexponent der gesättigten Lösung, $N_C^{20°} = 1{,}52290$, ist um weniges höher als der des monomeren Aldehyds. Aus seiner Chloroform- oder Phenylacetaldehydlösung scheidet sich das Trimere in großen, flächenreichen, stark lichtbrechenden Krystallen aus; wir haben Stücke bis zu 0,58 g beobachtet.

Das Trimere ist im Gegensatz zum monomeren Phenylacetaldehyd indifferent gegen ammoniakalische Silberlösung, addiert nicht Natriumbisulfit, gibt kein Oxim, bleibt farblos in Gegenwart alkoholischen Kalis und zeigt nicht die Carosche Reaktion (Violettfärbung einer durch schweflige Säure entfärbten Fuchsinlösung). Hiernach hat das Trimere keine Aldehydeigenschaften; es ist daher das Analogon des Paraldehyds und somit als Triphenylparaldehyd von der Formel



zu bezeichnen.[1])

Der Triphenylparaldehyd läßt sich im Vakuum des Kathodenlichtes fast unzersetzt destillieren, wird aber bei 13 mm Druck teilweise, bei Atmosphärendruck fast vollständig zu monomerem Aldehyd depolymerisiert. Diese Vorgänge verlaufen folgendermaßen:

a) Bei 0,01 mm Druck einer Krafft-Hansenschen Quecksilberluftpumpe. Ehe der Triphenylparaldehyd ganz

---

[1]) Sehr wahrscheinlich ist, daß Rassow und Burmeister (a. a. O.) diesen Triphenylparaldehyd schon unter den Händen hatten. Sie erhielten nämlich aus Phenylacetaldehyd bei längerem Stehen an der Luft ein wachsähnliches Produkt, aus dem durch Verrühren mit Äther wenig Kryställchen vom Schmp. 148° isoliert wurden. Die Analyse ergab, ebenso wie die ihres monomeren Aldehyds, berechnet auf C_8H_8O, ein Minus von 1,66% am Kohlenstoffgehalt. Über die Bildungsweise und die Natur dieses Körpers haben die beiden Forscher mangels genügender Mengen Substanz nichts ermittelt.

verflüssigt war, sublimierte ein kleiner Teil des Trimeren in die Vorlage, in die später der ganze Rest zwischen 150°—160° rückstandslos und unter baldiger Erstarrung überging. Außer dem unzersetzten Trimeren war an den Glaswänden der Vorlage nur ein ganz schwacher Hauch des monomeren Phenylacetaldehyds zu erkennen, der durch seinen Geruch und ferner auch durch die allerdings erst nach einigen Minuten auftretende Carosche Reaktion zu identifizieren war.

b) Bei 13 mm Druck destillierte der Triphenylparaldehyd zwischen 240°—250° unter schwacher Depolymerisation über. Auch hierbei erstarrt das Trimere schon im Ansatzrohr zu farblosen Krystallen.

c) Bei Atmosphärendruck ging von 199°—222° der fast farblose monomere Phenylacetaldehyd über, der nur wenige Kryställchen des Trimeren enthielt. Durch Überführung des filtrierten Destillates in die Bisulfitverbindung ergab sich, daß das Trimere zu 98,5% depolymerisiert worden war. Im Kölbchen hinterblieb eine geringe Menge eines braunen Harzes, das nach dem Erkalten erstarrte.

Ähnlich wie durch bloßes Erhitzen scheint der Triphenylparaldehyd auch in höher siedenden Lösungsmitteln, wenigstens partiell depolymerisiert zu werden. So wurden bei einer Molekulargewichtsbestimmung in siedendem Benzol Werte erhalten, die eher auf ein Dimeres $(C_8H_8O)_2$ schließen lassen.

I.	0,4744 g	in 59,50 g Benzol	gaben 0,077°	Erhöhung.
II.	0,7341 g	„ „	„ „ 0,119°	„
III.	1,0315 g	„ „	„ „ 0,162°	„
IV.	1,2320 g	„ „	„ „ 0,202°	„
V.	1,4683 g	„ „	„ „ 0,242°	„

	Berechnet für $(C_8H_8O)_2$	Gefunden: I.	II.	III.	IV.	V.
M.-G.	240	277	278	287	268	273

Es liegen hier bei den Triphenylparaldehydlösungen vielleicht ähnliche Verhältnisse vor wie bei dem Metacetaldehyd, der nach Hantzsch und Oechslin[1]) und nach anderen früheren Forschern je nach den Lösungsmitteln verschiedene Molekulargewichte hat.

---

[1]) Ber. 40, 4341 (1907).

100stündige Bestrahlung mit dem Lichte einer Quarzquecksilberlampe hatte auf den Schmelzpunkt des zwischen Uviolgläsern befindlichen Triphenylparaldehyds keinen Einfluß.

Mit anderen Säuren.

Mit konzentrierter Schwefelsäure bildet der Phenylacetaldehyd sowohl bei Zimmertemperatur als auch bei — 80° ein Harz. Die Reaktion verläuft bei schneller Mischung der Komponenten unter starker Temperaturerhöhung.

Mit 23prozentiger Salzsäure wird der Aldehyd zunächst dickflüssig und später nach etwa 2 Tagen fest. Die nicht krystallinische Masse ist geruchlos, zeigt keine Aldehydeigenschaften und regeneriert beim Erhitzen wieder Phenylacetaldehyd. Es liegt also ein amorphes Polymeres vor.

Beim Einleiten von getrocknetem Chlorwasserstoff erstarrt der Phenylacetaldehyd unter Orangefärbung und unter vorübergehender Erwärmung zu einer klebrigen, fadenziehenden Masse, die nach dem Auswaschen mit Wasser folgende Analysenzahlen lieferte.

0,1763 g gaben 0,5406 g CO_2 und 0,1009 g H_2O.

Berechnet für C_8H_8O:		Gefunden:
C	80,00	83,63 %
H	6,67	6,40 „ .

Den Analysen gemäß liegt wahrscheinlich ein Kondensationsprodukt vor, das nicht näher untersucht wurde. Wir verweisen auf die von Zincke[1]) beobachtete Bildung des β-Phenylnaphtalins beim Erhitzen von Phenylacetaldehyd mit 50prozent. Schwefelsäure.

Bei zweitägigem Stehen mit wasserfreier Ameisensäure blieb der Phenylacetaldehyd fast unverändert. Der Brechungsexponent war nach der Behandlung mit der Säure 1,52488, gegen vorher 1,52522. Dieses Ergebnis steht in scheinbarem Widerspruch zu einer Beobachtung, die Houben[2]) bei Versuchen zur Darstellung des Phenylacetaldehyds aus Benzylmagnesiumchlorid und unverdünnter Ameisensäure gemacht hat. Er konstatiert, daß das Reaktionsprodukt zunächst den Aldehyd-

[1]) Ann. Chem. 216, 301 (1883); 226, 48 (1884); 240, 137 (1887).
[2]) Chem.-Zeitg. 29, 668 (1905).

geruch hat, daß aber der Geruch beim Verjagen des Lösungsmittels und beim Erhitzen auf 100° verschwindet. Die Ameisensäure solle hiernach polymerisierend auf den Phenylacetaldehyd gewirkt haben. Nach unseren Erfahrungen ist nicht die Ameisensäure, sondern, wie S. 291 gezeigt werden wird, nur das Erhitzen die Ursache der Polymerisation gewesen.

Eisessig verwandelte den Phenylacetaldehyd in einem Tage in eine schwach gelbe Flüssigkeit, die noch Phenylacetaldehyd enthielt, aber eine sehr große Erniedrigung des Brechungsexponenten zeigte: $N_C^{20°} = 1{,}50281$ gegen vorher 1,52522. Eine Polymerisation ist also jedenfalls nicht erfolgt.

Eine alkoholische Pikrinsäurelösung wirkt ähnlich wie Eisessig.

Polymerisation des Phenylacetaldehyds in Gegenwart von Alkalien.

Über das Verhalten des Phenylacetaldehyds gegen Alkalien ist mehrfach berichtet worden. Nach Zincke[1]) entstehen bei Verwendung verdünnten alkoholischen Kalis ölige undefinierbare Produkte, daneben etwas Benzoesäure, aber keine Phenylessigsäure. Nach Étard[2]) bewirkt heiße konzentrierte Kalilauge die Bildung eines braunen, in Säuren und Alkalien unlöslichen Harzes, in dem, ohne daß Analysen ausgeführt wurden, ein Polymerisationsprodukt vermutet wird.

Nach unseren Beobachtungen verwandelt sich der Phenylacetaldehyd mit kalter 10prozent. wäßriger Kalilauge fast momentan in eine gelblichweiße amorphe Masse, die beim Eindunsten ihrer Alkohol-, Äther-, Chloroform-, Benzol- und Petrolätherlösungen niemals krystallinisch, sondern immer nur als farbloses, festes Harz auftrat.

I. 0,1723 g gaben 0,4999 g CO_2 und 0,1017 g H_2O.
II. 0,1596 g gaben 0,4623 g CO_2 und 0,1596 g H_2O.

	Berechnet für C_8H_8O:	Gefunden: I.	II.
C	80,00	79,13	79,00 %
H	6,67	6,60	6,66 „ .

[1]) Ann. Chem. 216, 301 (1883).
[2]) Ann. chim. phys. [5] 22, 248 (1881).

Molekulargewichtsbestimmung in gefrierendem Eisessig (Mol.-Erniedrigung 3,9).

I. 0,2319 g in 30,84 g Eisessig gaben 0,127° Erniedrigung.
II. 0,4961 g „ „ „ „ 0,250° „
III. 0,8204 g „ „ „ „ 0,410° „

	Berechnet für $(C_8H_8O)_2$:	Gefunden: I.	II.	III.
M.-G.	240	231	250	253

Nach diesen Werten ist das Harz in Eisessiglösung ein Dimeres des Phenylacetaldehyds. Das kleine Minus an Kohlenstoff erklärt sich wohl aus der Anwesenheit geringer Mengen von Zersetzungsprodukten. Das Harz hat keine Aldehydeigenschaften, fängt bei 50° zu schmelzen an und zersetzt sich bei Atmosphärendruck zwischen 90°—100° lebhaft zu monomerem Phenylacetaldehyd. Auch beim Erhitzen im Kathodenlichtvakuum wird ein bei 50°—80° übergehendes Destillat erhalten, das zu 75% aus monomerem Phenylacetaldehyd (ermittelt durch die Bisulfitverbindung) besteht.

Da nun das Dimere selbst im absoluten Vakuum nicht unzersetzt flüchtig ist, und somit weit leichter depolymerisierbar ist als der Triphenylparaldehyd, und da hierin eine Analogie zum Metacetaldehyd gefunden werden kann, könnte es als Diphenylmetacetaldehyd bezeichnet werden.

Das gleiche Dimere entsteht auch bei der Einwirkung von Piperidin auf Phenylacetaldehyd.

Polymerisationen des Phenylacetaldehyds im Dunkeln und im ultravioletten Lichte ohne Zusatz von Katalysatoren.

a) Bei 21°.

Für diese Versuche diente ein mit Wasser gefüllter Thermostat, dessen eine Seite aus Uviolglas (durchlässig bis 280 $\mu\mu$ abwärts) bestand. Hinter dieser wurde der Phenylacetaldehyd in einer Uviolglasröhre postiert und täglich mehrere Stunden lang mit dem Lichte einer Quarzquecksilberlampe bestrahlt. Da die Absorption des Aldehyds bei 10 mm einer n/1000 alkoholischen Lösung schon bis 290 $\mu\mu$ und bei 10 mm einer n/1-Lösung bis 330 $\mu\mu$ reicht, konnte also bei unserer Versuchs-

anordnung eine genügende Menge der absorbierbaren Strahlen zur Wirkung kommen.

Dicht neben der ersten Röhre befand sich eine zweite, die mit dem gleichen Aldehydpräparate beschickt war und die dauernd in ein schwarzes Tuch eingehüllt blieb. Die äußeren Bedingungen waren also, abgesehen von den Lichtverhältnissen, für beide Präparate gleich. Durchschnittliche Temperatur 21°.

Nach mehreren Monaten war der anfangs leichtflüssige Aldehyd in beiden Gefäßen in ein schon von Ed. Gildemeister beobachtetes dickes Öl verwandelt, das zwar farblos und durchsichtig, aber doch nicht einheitlich war. Es konnte leicht durch Natriumbisulfit zerlegt werden in die Bisulfitverbindung des ursprünglichen monomeren Phenylacetaldehyds und in eine zähflüssige, nicht mit dem Salze reagierende Masse, die nicht die Carosche Reaktion gab, wohl aber beim Erhitzen wieder in den monomeren Aldehyd gespalten wurde. Ein 98 Tage lang verdunkeltes Aldehydpräparat enthielt 50% der zähflüssigen Masse.

I. 0,2521 g gaben 0,7290 g CO_2 und 0,1563 g H_2O.
II. 0,2622 g gaben 0,7641 g CO_2 und 0,1605 g H_2O.

	Berechnet für C_8H_8O:	Gefunden: I.	II.
C	80,00	78,86	79,40 %
H	6,67	6,94	6,85 „

Molekulargewichtsbestimmung in gefrierendem Eisessig (Molekulare Erniedrigung 3,6).

I. 0,1452 g in 30,84 g Eisessig gaben 0,030° Erniedrigung.
II. 0,3484 g „ „ „ „ 0,068° „

	Berechnet für $(C_8H_8O)_5$:	Gefunden: I.	II.
M.-G.	600	613	598

Die Werte entsprechen einem Pentameren $(C_8H_8O)_5$. Ob das Präparat wirklich diese Formel hat, soll unentschieden bleiben, zumal ja auch die Elementaranalysen auf kleine anderweite Beimengungen schließen lassen. Nur so viel ist erwiesen, daß aus dem Phenylacetaldehyd durch spontane Polymerisation (ohne Gegenwart von Katalysatoren) ein Stoff entsteht, der höhermolekular ist als die in Gegenwart von Katalysatoren (Säuren oder Alkalien) erzeugten Polymeren. Der Triphenylparaldehyd, auf den ganz besonders geachtet wurde, ist in den zähflüssigen

Ölen nicht oder nur in sehr geringer Menge vorhanden gewesen, da die Öle freiwillig oder auch beim Impfen mit Triphenylparaldehyd nichts Krystallinisches absetzten und da ihr Brechungsexponent weit höher war als der Exponent einer gesättigten Lösung von Triphenylparaldehyd in monomerem Phenylacetaldehyd (vgl. S. 281).

Um den Polymerisationsvorgang näher zu verfolgen, haben wir die Lichtrefraktion beider Phenylacetaldehydpräparate täglich gemessen und zwar in einem nur schwach durch eine Glühlampe zu erleuchtenden Raume. Diese Maßnahme war geboten, um insbesondere den Aldehyd des Dunkelversuches möglichst vor der Einwirkung des Tageslichtes zu schützen.

In der folgenden Tabelle sind die Exponenten der täglichen Beobachtungen eingetragen; für den Dunkelversuch immer nur ein Wert, für den Lichtversuch dagegen zwei Werte, der erste direkt nach der jeweiligen Belichtungsperiode, der zweite nach der darauf folgenden Dunkelpause.

I. Versuchsreihe.

	Lichtversuch			Dunkelversuch
Zeit	Dunkelpausen in Stunden	Belichtungsstunden	$N_C^{20°}$	$N_C^{20°}$
Bei Beginn des Versuches			1,52247	1,52247
Nach 1 Tag	—	3½	1,52333	1,52342
	14½	—	1,52369	
„ 2 Tagen	—	9½	1,52369	1,52394
	15	—	1,52454	
„ 4 „	—	3¼	1,52454	1,52505
	44¾	—	1,52548	
„ 5 „	—	9	1,52548	1,52548
	15	—	1,52616	
„ 6 „	—	9	1,52616	1,52573
	14½	—	1,52710	
„ 7 „	—	9½	1,52710	1,52675
	15	—	1,52837	
„ 8 „	—	8¼	1,52837	1,52744
	15¾	—	1,52954	
„ 11 „	—	9	1,53014	1,52912
	64	—	1,53296	

Versuchsreihe I (Fortsetzung).

Zeit	Lichtversuch: Dunkelpausen in Stunden	Lichtversuch: Belichtungsstunden	Lichtversuch: $N_C^{20°}$	Dunkelversuch: $N_C^{20°}$
Nach 12 Tagen	—	8	1,53305	1,52980
	15	—	1,53453	
„ 13 „	—	9¼	1,53461	1,53080
	15¾	—	1,53616	
„ 14 „	—	8	1,53624	1,53147
	16¼	—	1,53754	
„ 15 „	—	7¾	1,53770	1,53213
	18	—	1,53924	
„ 18 „	—	5	1,53932	1,53404
	65½	—	1,54226	
„ 19 „	—	7½	1,54234	1,53458
	14¾	—	1,54383	
„ 20 „	—	9¼	1,54391	—
	15	—	1,54516	
„ 21 „	—	9	1,54524	1,53567
	16	—	1,54632	
„ 22 „	—	8	1,54640	1,53649
	15	—	1,54769	
„ 98 „	—	8½	1,54777	1,53230
	1800	—	1,56225 (?) [1]	

Die kontinuierlich wachsenden Werte des Dunkelversuches zeigen an, daß die spontane Polymerisation ohne jede Unterbrechung stetig fortschreitet.

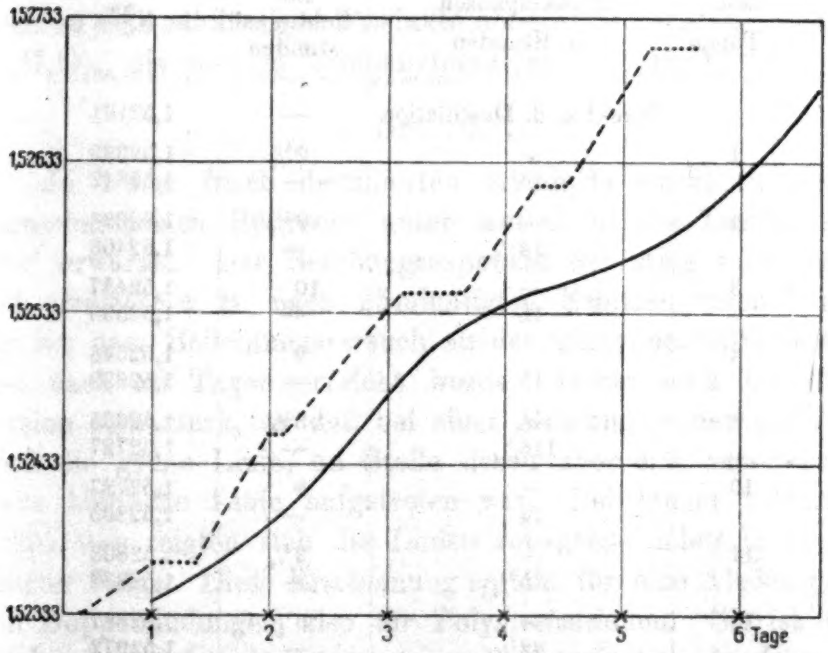
Beim Lichtversuch dagegen bleibt der Exponent während der Belichtungsperiode unverändert, um erst wieder in der darauffolgenden Dunkelperiode zu steigen. Die Polymerisationsreaktion wird also im Lichte anscheinend gehemmt und schreitet meßbar nur in der Dunkelheit fort. Man erkennt dies am deutlichsten aus der nebenstehenden Figur, auf deren Ordinate die Exponenten und auf deren Abszisse die Zeiten eingetragen sind. Die untere ausgezogene Kurve entspricht der Polymerisation bei absoluter Dunkelheit, die obere Strich-Punkt-Kurve dem Lichtversuch mit seinen ab-

[1] Linien undeutlich.

wechselnden Belichtungs- (. . . . .) und seinen Dunkelperioden (– – – – –) für den Zeitraum der ersten sechs Tage.[1]) Man kommt bei der Deutung dieses scheinbaren Stillstandes des Polymerisationsvorganges während der Ultraviolettbestrahlung zu der Vorstellung, daß zwei entgegengesetzt verlaufende Reaktionen sich gegenseitig kompensieren. Der spontan erfolgenden Dunkelreaktion (Polymerisation) läuft die lichtempfindliche Gegenreaktion (Depolymerisation) im Sinne des Schemas

$$n\,C_8H_8O \rightleftharpoons (C_8H_8O)_n$$

zuwider.



Ein Vergleich der beiden Kurven lehrt nun aber auch, daß in gleichen Zeiträumen die Polymerisation bei dem Lichtversuche trotz der Unterbrechungen weiter vorgeschritten ist als bei dem Dunkelversuche. Das Licht übt also doch einen beschleunigenden Einfluß aus, der sich nur nicht direkt, sondern erst nach erfolgter Belichtung äußert. Es liegt hier also ein Beispiel vor für das Phä-

[1]) Wir haben für die Zeichnung einen großen Maßstab gewählt und daher, um die Tafel nicht zu vergrößern, nur den Verlauf für die ersten 6 Tage eingezeichnet.

nomen der photochemischen Nachwirkung, wie es schon früher bei der Polymerisation des Styrols[1]) zum Metastyrol beobachtet worden ist.

b) Bei nicht konstanter Temperatur.

Ein zweiter, nicht bei konstanter Temperatur, sondern bei der jeweiligen Temperatur der Umgebung der Quarzquecksilberlampe ausgeführter Belichtungsversuch führte zu folgenden Werten.

Versuchsreihe II.

Zeit in Tagen	Dunkelpausen in Stunden	Belichtungsstunden	$N_C^{20°}$
	Direkt n. d. Destillation	—	1,52161
1	—	9½	1,52282
	14	—	1,52342
2	—	9½	1,52386
	14½	—	1,52403
3	—	10	1,52437
	15	—	1,52539
4	—	9	1,52548
	15	—	1,52633
9	—	3¼	1,52633
	116¾	—	1,52727
10	—	9	1,52727
	14	—	1,52803
11	—	9¼	1,52803
	15¾	—	1,52887
13	—	3¼	1,52887
	48¼	—	1,52972
14	—	5	1,52972
	17½	—	1,53064
15	—	7	1,53064

Bei diesem Versuche haben wir den prinzipiell gleichen intermittierenden Reaktionsverlauf in den Belichtungs- und Dunkelperioden beobachtet. Die Refraktionswerte dieser Versuchsreihe können natürlich wegen der ungleichen Versuchstemperaturen nicht absolut genau mit denen der Versuchsreihe I

[1]) Stobbe u. Posnjak, Ann. Chem. 371, 283 (1909).

übereinstimmen. Immerhin sind die Differenzen nach gleichen Zeiten nicht allzu groß.

Bei Versuch I nach 12 Tagen mit 69 Belichtungsstunden $N_C^{20°}$ 1,53453
„ „ II „ 14 „ „ 67¾ „ „ 1,53064.

Das Reaktionsprodukt bei Versuch II war wie bei Versuch I und wie bei zwei weiteren Versuchen III und IV, bei denen der Phenylacetaldehyd während 21 Tagen täglich nur je 5 Minuten lang mit ultraviolettem Licht bestrahlt war, eine dickflüssige Masse, die keine Krystalle absonderte. Wir dürfen also folgern, daß die Polymerisation in möglichster Dunkelheit und unter dem periodischen Einflusse des ultravioletten Lichtes mehr zu dem zähflüssigen Produkte höheren Molekulargewichtes $(C_8H_8O)_n$, als zu dem Triphenylparaldehyd $(C_8H_8O)_3$ führt.

c) Bei 100°.

Je 1 ccm frisch destillierten Aldehyds wurde in einem zugeschmolzenen Röhrchen unter Ausschluß des Lichtes auf 100° erwärmt. Der Brechungsexponent $N_C^{20°}$ stieg sehr rasch und erreichte z. B. nach 25minutigem Erhitzen einen Wert, der bei dem Belichtungsversuch an der Quarzquecksilberlampe erst nach 20 Tagen erreicht wurde. Dabei sank die Dispersion sehr stark, so daß bei einer Messung weder die rote noch die grüne Linie, an Stelle deren aber eine verschwommene bläuliche Linie aufgetreten war. Bei länger erhitzten Präparaten zeigten sich die Linien rot–grün–violett in umgekehrter Folge. Diese Erscheinung spricht für eine Absättigung von Doppelbindungen, also für Polymerisationen. Sie ist beispielsweise auch bei der spontanen Polymerisation des Phenylbutadiens[1]) beobachtet worden.

Nach 300stündigem Erhitzen unter Druck wurde der Phenylacetaldehyd immer in eine geruchlose, undurchsichtige, fadenziehende Masse verwandelt, die die Carosche Reaktion nicht gab, und die wohl identisch ist mit dem spontan in der Dunkelheit und im ultravioletten Lichte entstehenden Produkte. Bei höherem Erhitzen wird sie depolymerisiert zu Phenylacetaldehyd.

---

[1]) Stobbe u. Reuss, Ber. 45, 3496 (1912).

Zincke[1]), Étard[2]), Radziszewski[3]) berichten, daß der Phenylacetaldehyd unter gewöhnlichem Drucke nicht unzersetzt siede, daß der Siedepunkt gegen Ende der Destillation steige[4]) und daß im Kolben ein braunes Harz bzw. eine braune Flüssigkeit zurückbleibe. Nach unseren obigen Beobachtungen dürften in diesen Rückständen zum Teil wenigstens Polymere des Aldehyds enthalten gewesen sein.

Polymerisationen des Phenylacetaldehyds im langwelligen Lichte ohne Zusatz von Katalysatoren.

Mit den soeben geschilderten Tatsachen waren nicht gut vereinbar einige gelegentliche Beobachtungen, nach denen frisch destillierter, wasserfreier Phenylacetaldehyd nach mehrtägigem Stehen auf unserem Arbeitstische Krystalle des Triphenylparaldehyds abgesetzt hatte. Dies veranlaßte uns, das Verhalten des Aldehyds auch im Tageslichte messend zu verfolgen.

Versuch I. Frisch destillierter Phenylacetaldehyd wurde in einem Gefäße aus gewöhnlichem Glase 14 Tage lang im Dunkeln bei Zimmertemperatur aufbewahrt und täglich zum Zwecke von Refraktionsmessungen 5—10 Minuten lang dem diffusen Tageslichte ausgesetzt. Die Masse blieb bis zum zwölften Tage dünnflüssig und durchsichtig; der Brechungsexponent nahm stetig zu.

Zeitpunkt der Messung	$N_C^{20°}$
Direkt nach der Destillation	1,52161
Nach 1 Tage	1,52247
„ 2 Tagen	1,52316
„ 3 „	1,52480
„ 4 „	1,52692
„ 5 „	1,52862
„ 7 „	1,53329
„ 10 „	1,54162
„ 12 „	1,54484

[1]) Ann. Chem. 216, 301 (1883).
[2]) Ann. chim. phys. [5] 22, 248 (1881).
[3]) Radziszewski, Ber. 9, 372 (1876).
[4]) Man vergleiche unsere Beobachtungen über die Vakuumdestillationen der Phenylacetaldehydpräparate S. 279.

Am 14. Tage hatten sich einige Krystalle gebildet, die leicht als Triphenylparaldehyd erkannt wurden. Das Filtrat der Krystalle hatte den Wert $N_C^{20°} = 1{,}54624$, und schied nach längerem Stehen wieder den trimeren Aldehyd ab.

Versuch II. Gleiche Versuchsbedingungen wie bei I. Reaktionsprodukt nach 3 Tagen flüssig und durchsichtig, nach 84 Tagen und nach den folgenden Tagen getrübt durch Triphenylparaldehyd. Die Exponenten der dritten Spalte beziehen sich auf die flüssig gebliebene Masse, die der fünften Spalte auf die Filtrate der ausgeschiedenen Krystalle.

Zeitpunkt der Messung	Vor der Trübung		Nach der Trübung	
		$N_C^{20°}$		$N_C^{20°}$
Direkt nach der Destillation .	dünnflüssig	1,52204	—	—
Nach 3 Tagen .	„	1,52213	—	—
„ 84 „ .	—	—	Krystalle	1,53786
„ 86 „ .	—	—	„	1,53859

Versuch III. Gleiche Versuchsbedingungen wie bei I und II.

Zeitpunkt der Messung	Vor der Trübung		Nach der Trübung	
		$N_C^{20°}$		$N_C^{20°}$
Direkt nach der Destillation .	dünnflüssig	1,52204	—	—
Nach 3 Tagen .	—	—	dickflüssig, wenig Krystalle	1,52988
„ 82 „ .	—	—	sehr dickflüssig, viele Krystalle	1,55718

Versuch IV. Frisch destillierter Phenylacetaldehyd vom 30. Juli bis 22. Oktober 1912 im zerstreuten Tageslicht (meist trübes Wetter).

Zeitpunkt der Messung	Vor der Trübung		Nach der Trübung	
		$N_C^{20°}$		$N_C^{20°}$
Direkt nach der Destillation .	dünnflüssig	1,52204	—	
Nach 3 Tagen .	—	—	dickflüssiger, viele Krystalle	wegen Trübung nicht meßbar
„ 82 „ .	—	—	fast vollständig mit Krystallen durchsetzt	

Aus diesen vier Versuchen folgt, daß der Phenylacetaldehyd sowohl bei Dauerbestrahlung, als auch schon bei periodischen kurzen Bestrahlungen mit diffusem, langwelligem Tageslicht in den krystallinischen Triphenylparaldehyd übergeht, der sonst bisher nur bei der Einwirkung von 23prozent. Schwefelsäure auf den monomeren Aldehyd beobachtet worden ist. Außerdem entsteht noch ein anderes Polymeres, das die starke Erhöhung des Brechungsexponenten[1]) der vom Trimeren abfiltrierten Öle verursacht und das identisch sein wird mit dem bei der Ultraviolettbestrahlung gebildeten zähflüssigen hochmolekularen Produkte (vgl. vorigen Abschnitt).

Die Polymerisation des Phenylacetaldehyds, ohne Beisein von Katalysatoren, führt also zu zwei verschiedenen Stoffen, deren jeweilige Menge abhängig ist von der Intensität und der Wellenlänge des Lichtes. Die etwaige Annahme, daß der nur bei langwelligem Lichte beobachtete Triphenylparaldehyd eine Zwischenstufe sei für das nebenbei und im kurzwelligen Lichte entstehende höhere Polymere, ist leicht zu widerlegen, da der Triphenylparaldehyd bei 100stündiger Bestrahlung an der Quarzquecksilberlampe unverändert bleibt. Die beiden Polymerisationsreaktionen sind daher zwei voneinander unabhängige Vorgänge.

Die in diesem Abschnitte ermittelten Tatsachen haben sich zur bequemen Gewinnung beliebiger Mengen des Triphenyl-

[1]) Die vom Trimeren abfiltrierten Öle können nicht etwa nur Lösungen des Trimeren im monomeren Aldehyd sein, da solche selbst im Sättigungszustande einen viel niedrigeren Exponenten haben, als die bei der spontanen Polymerisation entstandenen (vgl. S. 281).

paraldehyds verwerten lassen. Man braucht nur frisch destillierten Phenylacetaldehyd ins Dunkle zu stellen und täglich eine Viertelstunde lang mit diffusem Lichte zu bestrahlen, um im Laufe einer Woche reichliche Quantitäten von Krystallen des Trimeren auskrystallisieren zu sehen. In einem Falle war nach $2^1/_2$ Monaten der ganze Inhalt des Gefäßes zu einer festen Krystallmasse erstarrt. Nur bei einem einzigen Versuche blieb aus bisher unaufgeklärten Gründen die Krystallisation aus.

Einige Versuche mit wasserhaltigem Phenylacetaldehyd. Die eingangs erwähnte Beobachtung Gildemeisters, daß feuchter Phenylacetaldehyd haltbarer sei als getrockneter, haben wir durch die beiden folgenden Versuche V und VI, die parallel mit den beiden obigen Versuchen III und IV[1]) ausgeführt wurden, bestätigt. Versuchsobjekt war ein mit 2% Wasser versetztes Phenylacetaldehydpräparat, das 82 Tage lang (vom 30. Juli bis 22. Oktober 1912) teils im Dunkeln, teils im diffusen Tageslichte aufbewahrt wurde.

V. Dunkelversuch.

Direkt nach der Destillation	$N_C^{20°}$	1,52178	
Nach 3 Tagen	„	1,52471	dünnflüssig, keine Krystalle.
„ 82 „	„	1,54226	„ , sehr wenig Kryst.

VI. Versuch im diffusen Tageslichte.

Direkt nach der Destillation	$N_C^{20°}$	1,52178	dünnflüssig
Nach 3 Tagen	„	1,52582	„ , keine Krystalle.
„ 82 „	„	1,54784	„ , wenig Krystalle.

Ein Vergleich der Versuche III, IV, V und VI lehrt, daß der wasserhaltige Aldehyd sowohl in der Dunkelheit, als auch im Lichte relativ langsamer polymerisiert wird als der wasserfreie. Dies gilt für beide Polymerisationsreaktionen, für die Bildung des Triphenylparaldehyds und des nicht krystallinischen, zähflüssigen höheren Polymeren. Das Wasser fungiert als negativer Katalysator.

Der Firma Schimmel & Co. danken wir für die gütige Überlassung der sehr reichlichen Quantitäten des Phenylacetaldehyds.

Zusamenfassung.

Der Phenylacetaldehyd bildet je nach den Versuchsbedingungen verschiedene Polymerisationsprodukte.

[1]) S. 293 und 294.

Durch 23prozent. Schwefelsäure entsteht ein krystallinisches Trimeres, das wegen seiner chemischen Ähnlichkeit mit dem Paraldehyd als Triphenylparaldehyd bezeichnet worden ist. Es hat keine Aldehydeigenschaften und ist im Kathodenlichtvakuum fast unzersetzt destillierbar. Beim Erhitzen unter Atmosphärendruck und bei 13 mm Druck wird der Triphenylparaldehyd mehr oder weniger depolymerisiert zu monomerem Phenylacetaldehyd.

Mit 10prozent. Kalilauge bildet der Phenylacetaldehyd einen festen, amorphen, in gefrierendem Eisessig dimeren Aldehyd, der beim Erhitzen im Kathodenlichtvakuum zu 75% depolymerisiert wird und der in seinem Verhalten an den Metacetaldehyd erinnert.

Im Dunkeln und im ultravioletten Lichte wird der Phenylacetaldehyd ohne Gegenwart von Katalysatoren in ein zähflüssiges Polymeres verwandelt. Im Dunkeln schreitet die Polymerisation stetig fort. Während der Bestrahlungsperiode mit kurzwelligem Licht kommt die Reaktion scheinbar zum Stillstand, um dann in der darauffolgenden Dunkelperiode um so schneller zu verlaufen. Es besteht also eine photochemische Nachwirkung. Die Hemmung während der Belichtungsperiode wurde so zu deuten versucht, daß der spontan erfolgenden Dunkelreaktion (Polymerisation) eine lichtempfindliche Gegenreaktion (Depolymerisation) zuwiderläuft. Beide Reaktionen führen unter den obwaltenden Bedingungen zu einem Gleichgewichte

$$n\,C_8H_8O \underset{\text{Licht}}{\overset{\text{Dunkel}}{\rightleftharpoons}} (C_8H_8O)_n .$$

Im langwelligen Lichte wird der Phenylacetaldehyd ohne Beisein von Katalysatoren teils zu dem zähflüssigen Polymeren, teils zu Triphenylparaldehyd polymerisiert. Beide Reaktionen sind zwei voneinander unabhängige Vorgänge.

In Gegenwart von Wasser wird die Polymerisation des Phenylacetaldehyds verzögert. Dies gilt gleicher Weise für die Reaktionen in der Dunkelheit und im langwelligen Lichte.

Gleichzeitige Reduktion und Oxydation;

von

Arthur Kötz.

(Zweite Abhandlung.) [1])

Die Spaltungserscheinungen bei Trichlormethyl-R-carbinolen;

von

A. Kötz und C. Diebel.

Für Verbindungen des Typus $CCl_3.CH(OH).R$, wie z. B.

$CCl_3.CH(OH).C_6H_5$, Trichlormethyl-phenyl-carbinol;

$CCl_3.CH(OH).CN$, Trichlormethyl-cyan-carbinol (Chloralcyanhydrin);

$CCl_3.CH(OH).C\langle^{NH}_{OR'}$, Trichlormethyl-carbiminoxalkyl-carbinol (Trichlormilchsäureiminoäther);

$CCl_3.CH(OH).C\langle^{O}_{OR'}$, Trichlormethyl-carboxalkyl-carbinol (Trichlormilchsäureester);

$CCl_3.CH(OH).NH_2$, Trichlormethyl-amino-carbinol (Chloralammoniak);

$CCl_3.CH(OH).OH$, Trichlormethyl-oxy-carbinol (Chloralhydrat); usf.

kommen als gleichzeitige Reduktions- und Oxydationsvorgänge sowohl

unter dem Einfluß von Wärme bei verschiedenen Drucken

wie bei der Einwirkung von tertiären Aminen

drei Zerfallerscheinungen in Betracht:

A. die Chloralabspaltung,

$$CCl_3.CHOH.R \rightarrow CCl_3.CHO + HR,$$

als reversibler Vorgang des Aufbaues von Trichlormethyl-R-carbinolen aus Chloral + Hydroverbindungen, wie z. B.

$$CCl_3.CH(OH).C_6H_5 \rightleftarrows CCl_3.CHO + HC_6H_5;$$

[1]) Erste Abhandlung: dies. Journ. [2] 88, 531 (1913).

B. die Chloroformabspaltung,

$$CCl_3.CH(OH).R \rightarrow CCl_3H + OHC.R,$$

als Umkehr der Bildung von Trichlormethyl-R-carbinolen, z. B. aus Chloroform + Aldehyden,

$$CCl_3.CH(OH).C_6H_5 \rightleftarrows CCl_3H + OHC.C_6H_5;$$

C. die Chlorwasserstoffabspaltung,

$$CCl_3.CH(OH).R \rightarrow ClH + CCl_2:C(OH).R \rightleftarrows CCl_2H.CO.R,$$

wie z. B. die Bildung von Dichloracetophenon aus Trichlormethylphenylcarbinol,

$$CCl_3.CH(OH).C_6H_5 \rightarrow ClH + CCl_2H.CO.C_6H_5.$$

Beim Hinzutreten des Wassers als dritten Wirkungsmittels ist — infolge des Vorhandenseins einer geringeren oder größeren Anzahl von Hydroxylionen — mit der Nebenerscheinung

D. der C/Cl-Hydrolyse,

$$CCl_3.CH(OH).C_6H_5 + 2H_2O \rightarrow 3ClH + HOOC.CH(OH).C_6H_5,$$

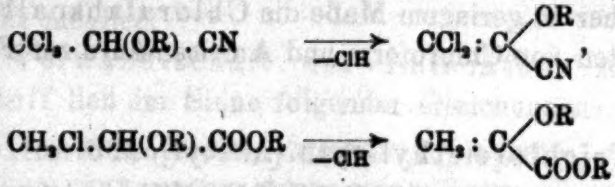
zu rechnen, einem Reaktionsverlaufe, der bei der Einwirkung von Laugen auf Trichlormethyl-R-carbinole ganz in den Vordergrund treten kann:

$$CCl_3.CH(OH).COOC_2H_5 + 4KOH$$
$$\longrightarrow KOOC.CH(OH).COOC_2H_5 + 3KCl + 2H_2O.$$

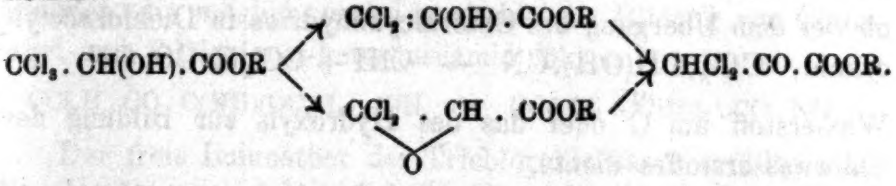
Unsere Versuche bezweckten 1. den Einfluß der verschiedenen Gruppen R $\left(\text{z. B. } -C_6H_5,\ -CN,\ -C\begin{smallmatrix}\diagup\!\!\!\diagup NH\\ \diagdown OR\end{smallmatrix},\ -C\begin{smallmatrix}\diagup\!\!\!\diagup O\\ \diagdown OR\end{smallmatrix},\ -NH_2\right)$ auf die Richtung und Geschwindigkeit des Verlaufes im Sinne der unter A—D aufgeführten Gesichtspunkte festzustellen und 2. in dem „Chlorwasserstoffabspaltungs"-vorgang einen Weg zur Gewinnung einheitlicher Dichlormethylketonverbindungen (bzw. monohalogenisierter und halogenfreier) auszubauen und ihn für die Bildung von bisher unbekannter Iminoäther der α-Ketocarbonsäuren gangbar zu machen:

$$CCl_3.CH(OH).C\begin{smallmatrix}\diagup\!\!\!\diagup NH\\ \diagdown OC_2H_5\end{smallmatrix} - ClH \longrightarrow CCl_2:C(OH).C\begin{smallmatrix}\diagup\!\!\!\diagup NH\\ \diagdown OC_2H_5\end{smallmatrix}$$
$$\longrightarrow CCl_2H.CO.C\begin{smallmatrix}\diagup\!\!\!\diagup NH\\ \diagdown OC_2H_5\end{smallmatrix}.$$

Theoretische Überlegungen lassen erkennen, daß ein Seitenweg von den Äthern bzw. Estern der Carbinole ausgehend zu halogenhaltigen oder -freien Ketenderivaten führen kann:



Die Hereinziehung der Äther und Ester sollte auch Aufschluß über die Frage geben, ob das Wasserstoffatom der Hydroxylgruppe oder das an das Kohlenstoffatom direkt gebundene für die Bildung des Chlorwasserstoffs in Betracht kommt:



Trichlormethyl-phenyl-carbinol, $CCl_3.CH(OH).C_6H_5$.

Das Trichlormethylphenylcarbinol bleibt beim Erhitzen in der Bombe auf 120°—125° unverändert, geht im Vakuum unzersetzt über und zeigt bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck die „Chlorwasserstoffabspaltung“ → $ClH + CCl_2H.CO.C_6H_5$ unter Bildung von Dichloracetophenon.

Triäthylamin führte zur „Chloroformabspaltung“ → $CCl_3H + OHC.C_6H_5$ und Bildung von Benzaldehyd.

Zehnprozentige Kalilauge gibt nach Jocicz[1]) sowohl die „Chloroformabspaltung“ wie die „C/Cl-Hydrolyse“, die zu Mandelsäure, $HOOC.CH(OH).C_6H_5$, führt.

Trichlormethyl-cyan-carbinol, $CCl_3.CH(OH).CN$.

Bei dem Chloralcyanhydrin ist die Beantwortung der interessierenden Fragen in der ersten Abhandlung gegeben:

Bei der Destillation im Vakuum geht es unzersetzt über, unter gewöhnlichem Druck tritt die „Chloralabspaltung“, $CCl_3.CHO + HCN$, auf; tertiäre Amine bewirken die „Chlorwasserstoffabspaltung“, $ClH + CCl_2H.CO.CN$, wäßrige

[1]) Chem. Centr. 1897, I, S. 1014.

Basenlösungen zeigen dieselbe Erscheinung (die hier allerdings bis zur Bildung von Dichloressigsäure und Blausäure weiter führt: $CCl_2H.CO.CN + HOH \rightarrow CCl_2H.COOH + HCN$), und nebenher in geringem Maße die Chloralabspaltung, die das Auftreten von Chloroform und Ameisensäure zur Folge hat.

Trichlormethyl-cyan-[acetyl]carbinol, $CCl_3.CH(O.CO.CH_3).CN$.

Das Acetylchloralcyanhydrin, das bei der Destillation im Vakuum und unter gewöhnlichem Druck unzersetzt übergeht, interessierte in bezug auf sein Verhalten zu Triäthylamin, da aus seinem Verhalten ein Schluß gezogen werden konnte, ob bei dem Übergang des Chloralcyanhydrins in Dichloracetylcyanid, $CCl_3.CH(OH).CN \rightarrow ClH + CCl_2H.CO.CN$, das Wasserstoff am $\overset{II}{C}$ oder das des Hydroxyls zur Bildung des Chlorwasserstoffes diente.

Tertiäre Amine führten zur „Chlorwasserstoffabspaltung", $ClH + CCl_2{:}C(O.CO.CH_3).CN$. Hieraus dürfte hervorgehen, daß für die Chlorwasserstoffbildung aus Chloralcyanhydrin das durch die reaktivierende Cyangruppe induzierte Wasserstaffatom am $\overset{II}{C}$ in Betracht kommt.

Das entstehende Acetyldichlor-1-1-oxy-2-cyan-2-äthylen ist als Abkömmling des Cyanhydrins vom Dichlorketen von Interesse und wird zurzeit von Herrn stud. Herm. Rathert näher untersucht.

Trichlormethyl-carbiminoxalkyl-carbinol, $CCl_3.CH(OH).C(:NH).(OC_2H_5)$.

Bei dem aus dem Chloralcyanhydrin über den salzsauren Trichlormilchsäureiminoäther gewonnenen Iminoäther interessierte vor allem die Frage, ob die Carbimgruppe, —C:NH, hier die Rolle einer reaktivierenden Gruppe spielt. Die „Chlorwasserstoffabspaltung", $ClH + CCl_2H.CO.C(NH)(OC_2H_5)$, würde zu einer neuen Klasse von Körpern, den Iminoäthern der α-Ketosäuren führen; ihre Bildung aus deren Cyaniden mittels Chlorwasserstoff und Alkohol ist wegen der Ausweich-

reaktion, die zu Estern und Blausäure im Sinne der Formelbilder

$$CHCl_2 . CO . CN + HOC_2H_5 \longrightarrow CHCl_2 . CO . OC_2H_5 + HCN$$

führt, nicht möglich.

Die Verwandtschaft der Iminoäther zu Chlorwasserstoff ließ im Sinne folgender Gleichungen:

$$\begin{aligned} & CCl_3 . CH(OH) . C(NH)(OC_2H_5) - ClH \\ \longrightarrow\ & CCl_2 : C(OH) . C(NH)(OC_2H_5) + ClH \\ \longrightarrow\ & CCl_2 : (COH) . C(NH)(OC_2H_5), ClH \\ \rightleftarrows\ & CHCl_2 . CO . C(NH)(OC_2H_5) . ClH \end{aligned}$$

eine intramolekulare Umlagerung von β-Trichlor-α-oxysäureiminoäther in salzsaure β-Dichlor-α-ketosäureiminoäther erwarten, die möglicherweise noch bis zur Bildung von Chloräthyl und β-Dichlor-α-ketosäureamid führen konnte:

$$CCl_2H . CO . C(NH)(OC_2H_5) . ClH \rightarrow C_2H_5Cl + CHCl_2 . CO . NH_2 .$$

Der freie Iminoäther der Trichlormilchsäure erfüllte diese Voraussetzungen nicht. Bei der Einwirkung von Wärme verharzte er und zeigte den Geruch nach Cyanwasserstoff und Alkohol. Da der Rückstand die Isonitrilreaktion mit Alkali und Anilin zeigte, dürfte die Erscheinung der „Chloralabspaltung" vorgelegen haben:

$$CCl_3 . CH(OH) . C(NH)(OC_2H_5) \rightarrow CCl_3 . CHO + HCN + C_2H_5OH.$$

Die Versuche, mittels Triäthylamin aus dem Trichlormilchsäureiminoäther Chlorwasserstoff abzuspalten, gelangen nicht. Er zeigte sich beständig. Der Schluß, daß hier der Carbimgruppe — im Gegensatz zur Cyangruppe — nicht mehr die hinreichende reaktivierende Kraft innewohnt, dürfte demnach gerechtfertigt sein.

Aus dem salzsauren Trichlormilchsäureiminoäther erhielten wir durch Erwärmen mit Wasser Trichlormilchsäureester:

$$\begin{aligned} & CCl_3 . CH(OH) . C(NH)(OC_2H_5) . ClH + H_2O \\ \longrightarrow\ & CCl_3 . CH(OH) . COOC_2H_5 + NH_4Cl . \end{aligned}$$

Da dieser nach Untersuchungen von Pinner[1]) beim Behandeln mit zehnprozent. Natronlauge durch die C/Cl-

[1]) Ber. 18, 753 (1885).

Hydrolyse in Tartronsäure, HOOC.CH(OH).COOH, übergeht, ist die Frage nach der Einwirkung von Hydroxylionen enthaltenden Lösungen auf Trichlormilchsäureiminoäther gelöst.

Trichlormethyl-carboxyl-carbinol, $CCl_3.CH(OH).COOH$.

Im Anschluß an die Beobachtungen[1]) über das Verhalten von Trichlormilchsäure und ihren Derivaten sei erwähnt, daß die Trichlormilchsäure und in erhöhtem Maße ihr Natriumsalz bei der Destillation die „Chlorwasserabspaltung“ zeigen:

$$ClNa + CHCl_2.CO.COOH \longrightarrow CHCl_2.CHO + CO_2$$

(Darstellungsweise für Dichloracetaldehyd).

Die Acetyltrichlormilchsäure gab mit Triäthylamin die „Chlorwasserstoffabspaltung“:

$$CCl_3.CH(O.CO.CH_3).COOH \rightarrow ClH + CHCl_2.C(O.CO.CH_3).COOH$$
$$\left(\xrightarrow[+H_2O]{} CHCl_2.CHO + CH_3.COOH + CO_2\right).$$

Trichlormethyl-carboxäthyl-carbinol, $CCl_3.CH(OH).COOC_2H_5$.

Der Trichlormilchsäureester zeigte bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck zum Teil Abspaltung von Chlorwasserstoff, doch konnte Dichlorbrenztraubensäureester — der bei der Einwirkung von Triäthylamin[1]) bequem zu erhalten war — nicht isoliert werden.

Trichlormethyl-carboxäthyl-[äthyl]carbinol, $CCl_3.CH(OC_2H_5).COOC_2H_5$.

Nach Versuchen von Herrn stud. Rathert gibt der Äthylätherester der Trichlormilchsäure bei der Einwirkung von Triäthylamin die „Chlorwasserstoffabspaltung“ unter Bildung eines Dichlorketenabkömmlinges:

$$CCl_3.CH(OC_2H_5).COOC_2H_5 \xrightarrow{-ClH} CCl_2:C(OC_2H_5).COOC_2H_5.$$

---

[1]) Dies. Journ. [2] 88, 538 (1913).

Übersicht.

A. $CCl_3.CHO$-Abspaltung	B. CCl_3H-Abspaltung	C. ClH-Abspaltung	D. C/Cl-Hydrolyse
1. beim Erhitzen von:			
Chloralcyanhydrin, Trichlormilchsäureiminoäther.		Trichlormethylphenylcarbinol, Trichlormilchsäure, Trichlormilchsaurem Natrium.	
2. bei Einwirkung von Triäthylamin auf:			
	Trichlormethylphenylcarbinol.	Chloralcyanhydrin, Acetylchloralcyanhydrin, Trichlormilchsäure, Trichlormilchsäureester, Acetyltrichlormilchsäure Äthylätherester der Trichlormilchsäure.	
3. bei Einwirkung von Laugen auf:			
Chloralcyanhydrin, Trichlormilchsäure.	Trichlormethylphenylcarbinol.	Chloralcyanhydrin, Trichlormilchsäure.	Trichlormethylphenylcarbinol, Trichlormilchsäureiminoäther, Trichlormilchsäureester.

Experimenteller Teil.

Erhitzen von Trichlormethylphenylcarbinol im CO_2-Strom.

a) 4,7 g Carbinol wurden im CO_2-Strom erhitzt. Es wurde ein Kolben mit hochangesetztem Kühlrohr gewählt, und die Temperatur eine Stunde lang bei 75° gehalten. Es ging Chlorwasserstoff über; in der vorgelegten Silbernitratlösung wurde beinahe die für 1 Mol. HCl berechnete Menge Silberchlorid konstatiert. Die Vakuumdestillation des Rückstandes ergab eine Fraktion von 135°—136° bei 16 mm, die nach zweimaliger Rektifikation analysiert wurde. Durch die Analyse wurde nur die Anwesenheit von Ausgangsmaterial festgestellt.

0,2750 g gaben 0,4271 g CO_2 und 0,0748 g H_2O.

Ber. für $C_8H_7OCl_3$:		Gef.:	Ber. für $C_8H_6OCl_2$:
C	42,59	42,36	50,80 %
H	3,14	3,04	3,21 „.

b) Es wurden dreimal nacheinander je 10 g Carbinol in CO_2-Atmosphäre unter Vorlage von salpetersaurem Silbernitrat erhitzt; das erste Mal 2 Stunden lang, die beiden anderen Male je eine Stunde lang. Im vorgelegten Silbernitrat hatten sich die für 1 Mol. HCl zu erwartenden Mengen Silberchlorid abgeschieden. Es konnte also Dichloracetophenon vorliegen, dessen Siedepunkt nach Beilsteins Handbuch[1]) bei 143°/25 mm und bei 247°—248° (u. Zers.) bei Atmosphärendruck liegt. Die Fraktionen der Vakuumdestillation (132°—138°, 13—14 mm) der Kolbenrückstände wurden vereinigt und mit Semicarbazid angesetzt; es schied sich jedoch kein Semicarbazon aus.

c) Es wurden 10 g Carbinol im CO_2-Strom der Einwirkung von Wärme bei gewöhnlichem Druck unterworfen; die Temperatur wurde während einer halben Stunde allmählich bis auf 75°—80° gesteigert. Der Kolbeninhalt wurde alsdann gleich im Vakuum destilliert. Es wurden 2 Fraktionen erhalten:

1. eine von 130°—136° bei 14—15 mm in einer Menge von ca. 1,5 g.
2. eine von 140°—160° bei 14 mm.

Die 1. Fraktion wurde mit je gleicher Menge Semicarbazidchlorhydrat und Natriumacetat, die in möglichst wenig Wasser gelöst waren, unter Zugabe von wenig Methylalkohol durchgeschüttelt. Doch bildete sich zunächst kein Semicarbazon. Nach einigen Wochen jedoch hatte sich ein Niederschlag abgeschieden. Nachdem dieser mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen war, erwies er sich als halogenfrei und zeigte den Schmelzpunkt 243°—244° unter Zersetzung. Diese Substanz wurde infolgedessen für Hydrazodicarbonamid gehalten. Die Analyse bewies aber, daß das Disemicarbazon des dem Dichloracetophenon entsprechenden Aldoketons vorlag.

0,1224 g gaben 0,2158 g CO_2 und 0,0568 g H_2O.
0,1300 g gaben 36,9 ccm N bei 15° und 757 mm.

Berechnet für $C_{10}H_{12}O_2N_6$:		Gefunden:
C	48,32	48,08 %
H	4,88	5,12 „
N	33,92	33,63 „.

Trichlormethylphenylcarbinol + Triäthylamin ohne Verdünnungsmittel.

a) 11 g Carbinol wurden mit 1 Mol. Triäthylamin (5,1 g) im Bombenrohr eingeschlossen; das Carbinol löste sich in Triäthylamin. Nach einigen Tagen hatte sich die Lösung nur gebräunt. Die Bombe wurde deshalb allmählich auf 90°—95° erhitzt und auf dieser Temperatur zwei

[1]) Beilstein, Handb. d. organ. Chemie, Bd. III, S. 120.

Stunden lang belassen. Der Inhalt der Bombe wurde mit trockenem Äther versetzt, und durch Abfiltrieren wurden ca. 8 g Triäthylaminchlorhydrat gewonnen. Daraus, daß nur 8 g Triäthylaminchlorhydrat an Stelle der zu erwartenden 7 g erhalten wurden, ließ sich schließen, daß nur eine Umsetzung von 40—50% stattgefunden hatte. Von dem Filtrat wurde der Äther auf dem Wasserbade abdestilliert; gleichzeitig gingen Chloroform — das durch Geruch und Isonitrilreaktion nachgewiesen wurde — und Triäthylamin über; der Rückstand wurde im Vakuum fraktioniert. Es wurde nur ein kleiner Vorlauf bis 100° erzielt, der mit Semicarbazid sofort ein Semicarbazon vom Schmelzpunkt 220° (schnell erhitzt) bildete, das aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert wurde und sich als Benzalsemicarbazon erwies. Das Destillat zwischen 142°—145° bei 12—13 mm wurde mit einem Carbinolkrystall geimpft, worauf es vollständig erstarrte. Die erhaltenen Krystalle schmolzen bei 36°—37° und waren demnach Ausgangsmaterial.

b) Diesmal wurden nur 4 g Carbinol mit 2 g Triäthylamin angesetzt und die Temperatur des Bombenofens gegen Schluß auf 120° bis 125° gehalten. Es wurden mit Hilfe von trockenem Äther 2,2 g Triäthylaminchlorhydrat abgeschieden, so daß mit fast quantitativem Verlauf zu rechnen war. Durch Destillation im Vakuum wurden aus der zurückbleibenden Flüssigkeit zwei Fraktionen erhalten: die erste Fraktion bei 50°—60°/14 mm war Benzaldehyd, der nach 2 Tagen in Benzoesäure vom Schmp. 120°—121° überging. Die zweite Fraktion war noch eine ganz geringe Menge unveränderten Ausgangsmaterials.

c) 11 g Carbinol wurden nun mit doppelt molekularer Menge Triäthylamin (10,2 g) in einer Bombe 4 Stunden lang so erhitzt, daß während der letzten 2 Stunden die Temperatur auf 120°—124° gesteigert war. Als die Bombe aus dem Ofen genommen wurde, wurden große Mengen von Chlorhydrat an den für diese Substanz charakteristischen Nadeln erkannt. Es sollte diesmal zunächst der Zusatz von Äther vermieden und der flüssige Inhalt gleich zu destillieren versucht werden, um Chloroform mit alkoholischem Kali und Anilin durch Auftreten von Isonitril nachzuweisen. Da schon das Carbinol mit Kali u. a. Chloroform abspaltet und so mit Anilin Isonitril gibt, so mußte jede Möglichkeit der Anwesenheit von Carbinol ausgeschaltet werden, auch von solchem, das etwa Äther beim Abdestillieren mitgerissen haben konnte. Deshalb wurde nach dem Öffnen der Bombe der flüssige Inhalt (sehr wenig) gleich in einen Destillationskolben abgegossen und der Vakuumdestillation unterworfen. Ohne daß der Kolben erwärmt zu werden brauchte, sammelte sich nach eingetretenem Vakuum in der mit Kältemischung gekühlten Vorlage ein Destillat, das äußerst starke Isonitrilreaktion gab. Hierdurch war also Chloroform einwandsfrei nachgewiesen. Dann erst wurde der übrige Bombeninhalt mit trockenem Äther versetzt. Es blieb Triäthylaminchlorhydrat ungelöst, das auch nach wiederholtem Waschen mit trockenem Äther nicht vollständig weiß zu erhalten war. Die ätherische Lösung wurde auf dem Wasserbade vom Äther befreit, und dieser Rückstand mit dem der obigen Vakuumdestillation vereint und im Vakuum fraktio-

niert. Bei 13—14 mm und 60°—70° ging Benzaldehyd über, der in Form des Semicarbazons nach Umkrystallisieren aus verdünntem Methylalkohol (Schmp. 215°—216° unter Zers.) identifiziert wurde (Benzalsemicarbazon 214°). Weiterhin ging bis 190° fast nichts über; es blieb ein verharzter Rückstand.

Stickstoffbestimmung vom Benzalsemicarbazon:

0,113 g gaben 24,9 ccm N_2 bei 12° und 749 mm, 747 mm (korr.).

Berechnet für $C_8H_9N_3O$:	Gefunden:
N 25,77	25,94 %.

Trichlormethylcyanacetylcarbinol → Acetylcyanhydrin des Dichlorketens,

$$CCl_3.CH(O.CO.CH_3).CN \rightarrow CCl_2{:}C(O.CO.CH_3).CN.$$

(Bearbeitet von stud. chem. **Rathert**.)

25 g trockenes Acetyltrichlorcyanhydrin wurden in 50 g absolut trockenem Äther gelöst und aus einem Tropftrichter langsam zu einer Lösung von 11,7 g Triäthylamin in 117 g trockenem Äther unter beständigem Umschütteln zutropfen lassen. Sofort entstand ein mit jedem zufließenden Tropfen sich vermehrender weißer Niederschlag. Nach Zusatz der ganzen Menge des Acetyltrichlorcyanhydrins wurde der Kolbeninhalt auf dem Wasserbade eine halbe Stunde lang vorsichtig erwärmt, um die Abspaltung der Salzsäure möglichst quantitativ durchzuführen. Nach dem Erkalten wurde der weiße Niederschlag abfiltriert (15,2 g, ber. 15,9 g) und auf Ton getrocknet.

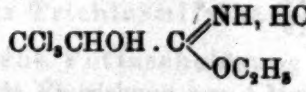
Der Schmelzpunkt lag bei 252°, die Krystalle erwiesen sich somit als reines Triäthylaminchlorhydrat.

Das schwach gelb gefärbte Filtrat wurde zunächst auf dem Wasserbade eingeengt; um aber einer Verharzung vorzubeugen, wurde ein weiterer Teil des Äthers durch Durchsaugen eines trockenen und von CO_2 befreiten Luftstromes verjagt. Das unzersetzt zurückbleibende gelbe Öl, in wenig Äther gelöst, wurde im absoluten Vakuum fraktioniert. Bei 6 mm Druck und 78° destillierte eine farblose, leichtbewegliche, stark lichtbrechende Flüssigkeit über, die bei der Analyse für das Acetylcyanhydrin des Dichlorketens stimmende Werte ergab:

0,0825 g gaben 0,1016 g CO_2 und 0,0142 g H_2O.
0,153 g gaben 0,2448 g AgCl.

Berechnet für $C_5H_9O_2NCl_2$:		Gefunden:
C	33,33	33,56 %
H	1,71	1,92 „
Cl	39,44	39,58 „ .

Darstellung des salzsauren Trichlormilchsäureimidoäthers,



10 g Chloralcyanhydrin wurden in molekularer Menge vollständig wasserfreien Alkohols (3 g), der über Ätzkalk destilliert war, in einem Bombenrohr gelöst. In diese Lösung wurde bei $-10°$ bis $-12°$ trockenes HCl-Gas eingeleitet, bis oben aus dem Bombenrohr das HCl-Gas entwich; schließlich wurde unter Rühren mit dem Einleitungsrohr noch kurze Zeit HCl-Gas eingeleitet. Gegen Schluß der HCl-Einleitung war die Masse fest, wurde aber nachher wieder flüssig. Bis zum nächsten Tage war sie so hart geworden, daß man nur durch Absprengen des unteren Teils des Rohres zu dem Imidoätherchlorhydrat gelangen konnte. Die Rohausbeute betrug 13 g. Das Imidoätherchlorhydrat wurde über Ätzkali getrocknet und dann mit absolutem Alkohol und Äther durchgeknetet.

0,1864 g gaben 0,1596 g CO_2 und 0,0631 g H_2O.
0,1615 g gaben 0,3625 g AgCl.
N-Bestimmung nach Kjeldahl: 0,1594 g gaben 8,23 mg N_2

Berechnet für $C_5H_9O_2NCl_4$:		Gefunden:
C	23,35	23,35 %
H	3,54	3,79 „
Cl	55,20	55,50 „
N	5,46	5,17 „ .

Bemerkung: Chlor- und N-Bestimmung waren mit Substanz ausgeführt, die nicht mit Alkohol und Äther gereinigt war. — Der salzsaure Imidoäther zersetzte sich im Schmelzpunktsapparat bei 122°—123° unter Gasentwicklung.

Salzsaurer Trichlormilchsäureimidoäther + H_2O.

1 g salzsaurer Imidoäther wurde mit 12 ccm Wasser versetzt und ein paar Minuten lang Wasserbadwärme zur Lösung

des Imidoäthers angewandt. Es schied sich ein Öl ab, das fest wurde. Es wurde ausgeäthert und der ätherische Auszug über geschmolzenem Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernung des Äthers im Vakuum verblieb der Trichlormilchsäureester vom Schmp. 66°.

0,1301 g gaben 0,1290 g CO_2 und 0,0377 g H_2O.

Berechnet für $C_5H_7O_3Cl_3$:		Gefunden:
C	27,10	27,36 %
H	3,19	3,24 „ .

Darstellung des freien Trichlormilchsäureimidoäthers aus salzsaurem Imidoäther mit festem gepulverten KOH.

Es wurden 1,3 g fein zerriebener salzsaurer Imidoäther allmählich mit 0,3 g gepulvertem KOH vermengt. Die Reaktion wurde unter Eiskühlung vorgenommen. Das Reaktionsprodukt wurde dann mit trockenem Äther im Soxhletapparat extrahiert. Nach beendeter Soxhletextraktion betrug der Rückstand auf dem Soxhletfilter 0,6 g, die, in H_2O gelöst, mit HNO_3 und mit Silbernitrat versetzt, die theoretisch zu erwartende Menge von 0,7 g Silberchlorid gaben. — In der Extraktionsflüssigkeit hatte sich während des Ausätherns etwas ausgeschieden, das abfiltriert wurde; die übrige ätherische Lösung wurde im Vakuum eingeengt: so kam man zu einer Substanz, die sich durch ihren eigenartigen Geruch (auch schon im Äther) bemerkbar machte und die in Wasser, selbst bei Wasserbadtemperatur, unlöslich war.

0,1417 g gaben 0,1440 g CO_2 und 0,0508 g H_2O.
0,1280 g gaben 7,1 ccm N_2 bei 17° und 751 mm, korr. 749 mm.

Berechnet für $C_5H_8O_2NCl_3$:		Gefunden:
C	27,21	27,72 %
H	3,67	4,01 „
N	6,37	6,43 „ .

Der Analyse nach war die Substanz der freie Trichlormilchsäureimidäther. Er zersetzte sich bei einem Versuch, seinen Schmelzpunkt zu bestimmen, derartig, daß die Bestimmung des Schmelzpunktes als ein Kriterium für seine Erkennung ausschalten mußte.

Freier Imidoäther beim Erwärmen.

Als man den unbeständigen freien Imidoäther der Trichlormilchsäure für sich selbst erhitzte, trat sofort Bräunung ein. Der Geruch nach Blausäure und Alkohol war festzustellen. Beim Versetzen des verharzten Reaktionsproduktes mit Kalilauge und Anilin trat der Geruch von Isonitril auf.

Salzsaurer Trichlormilchsäureimidoäther.

1. a) + 36 prozent. Pottaschelösung (gut 1 Mol.) und
   b) nachfolgende Einwirkung von 1 Mol. Triäthylamin.
2. + 2 Mol. Triäthylamin.

1. a) Über eine von außen durch Eis gekühlte 33 prozent. Pottaschelösung (3 g) wurden einige Kubikzentimeter Äther geschichtet. Allmählich wurden 1,5 g salzsaurer Imidoäther unter Schütteln eingetragen. Es war nötig, nach Zugabe von mehr Äther und 33 prozent. Pottaschelösung das Reaktionsgemisch ein paar Tage lang stehen zu lassen. Infolge der Schwerlöslichkeit des freien Imidoäthers wurde öfters mit frischem Äther ausgezogen. [Als von diesen Auszügen eine Probe eingedampft wurde, verblieb ein relativ großer Rückstand, der mit Silbernitrat keinen Niederschlag gab (freier Imidoäther)]. Nach erfolgter Ausätherung wurde die wäßrige Schicht im Scheidetrichter abgelassen, mit Salpetersäure angesäuert und mit Silbernitrat versetzt: es bildeten sich ca. 0,7 g Silberchlorid, während 0,8 g zu erwarten waren. Die gesamten Ätherextrakte wurden einige Tage lang über geschmolzenem Natriumsulfat getrocknet. Nach der gefundenen Menge von Silberchlorid war man zu der Annahme berechtigt, daß freier Imidoäther in dem Äther vorhanden war.

1. b) Der Ätherauszug wurde, nachdem ein großer Teil des Äthers entfernt war, mit 1 Mol. Triäthylamin versetzt und auf dem Wasserbade am Rückflußkühler 6 Stunden lang gekocht. Nach dem Erkalten fand man auf dem Boden des Kolbens innerhalb der ätherischen Flüssigkeit eine krystalline Schicht, die sich nicht in Wasser, aber auf Zusatz von verdünnter HNO_3 löste. Die krystalline Schicht wurde abgesogen und durch Waschen mit Äther gereinigt: 0,5 g. Das ätherische Filtrat wurde teils im Vakuum, teils bei gewöhnlichem Druck eingeengt und das Ausgeschiedene abfiltriert: so wurde eine neue Menge gewonnen, die sich in ihren Eigenschaften mit der krystallinen Schicht identisch erwies. Die Analyse ergab Werte für den freien Imidoäther.

0,1214 g gaben 0,2383 g AgCl.
0,1197 g gaben 6,7 ccm N_2 bei 14° und 744 mm, korr. 742 mm.

Berechnet für $C_5H_8O_2NCl_3$:		Gefunden:
Cl	48,27	48,53 %
N	6,37	6,50 „ .

2. 2 g feinzerriebener, salzsaurer Imidoäther wurden mit 1,6 g Triäthylamin versetzt im einem Kölbchen, das durch ein Chlorcalciumrohr verschlossen war. Als das Triäthylamin hinzukam, fand zunächst eine lebhafte Reaktion statt unter merkbarer Wärmeentwicklung, die durch Kühlen mit Wasser hintangehalten wurde. Nach Zusatz von Äther wurde die Reaktionsmischung am Rückflußkühler einige Stunden lang auf dem Wasserbade erwärmt. Dann wurde filtriert. Der auf dem Filter verbleibende Rückstand, mit trockenem Äther gut ausgewaschen, betrug nach dem Trocknen im Exsiccator über Chlorcalcium 1,9 g. Um aus dem ätherischen Filtrat ungebundenes Triäthylamin zu entfernen, wurde dies im Vakuum auf dem Wasserbade abdestilliert; es gelang nicht vollständig. Der Rest hatte noch den Geruch nach Triäthylamin, außerdem war er braun und verharzt. Die 1,9 g Rückstand — bei dem nach der Schmelzpunktbestimmung auf die Anwesenheit von Triäthylaminchlorhydrat zu schließen war, und der außerdem auch den in Äther schwer löslichen freien Imidoäther enthielt — wurden im Soxhletapparat während 5 Stunden ausgeäthert. Es verblieb auf dem Soxhletfilter ein relativ großer Rückstand (ca. 1 g). Der Ätherauszug hinterließ eine weiß und einheitlich aussehende Masse, die in Wasser unlöslich war. Nur die Analyse konnte entscheiden, was vorlag; sie ergab auf den freien Imidoäther stimmende Werte.

0,0842 g gaben 0,1735 g AgCl.
0,1145 g gaben 0,2224 g AgCl.
0,1068 g gaben 6,1 ccm N, bei 13° und 732 mm korr.

Berechnet für $C_8H_9O_2NCl_2$:		Gefunden:	
Cl	48,27	48,01	48,03 %
N	6,37	6,53 %.	

Trichlormilchsäureamid aus salzsaurem Trichlormilchsäureimidoäther.

a) 5 g salzsaurer Imidoäther wurden im Destillationskolben mäßig erwärmt; es entwich ein Gas, das, in einer Kältemischung aufgefangen, sich als organische flüchtige Halogenverbindung, als Chloräthyl vom Siedepunkt 12° erwies. Der Rückstand im Kolben wurde mehrmals aus Benzol umkrystallisiert; jedoch ergaben die C- und H-Bestimmungen zu hohe Werte für das Amid (theoretische Werte für C = 18,71 % und H = 2,10 %; gefundene Werte C = 20,90 % und H = 2,95 %).

b) Schließlich wurde die Destillation im Chlorwasserstoffstrom vorgenommen, wobei sich das HCl-Einleitungsrohr und das Thermometer fast auf dem Boden des Kölbchens befanden. Die Erhitzung des Kolbens fand im Paraffinbad statt, dessen Temperatur durch Rühren gleichmäßig gehalten wurde; zwischen 110° und 125° Innentemperatur stiegen Glasbläschen in großer Zahl auf. In einer der Vorlagen, die durch Kältemischung

gekühlt war, wurde ein bei gewöhnlicher Temperatur flüchtiger halogenhaltiger Körper, Chloräthyl, nachgewiesen. Als selbst nach längerem Erhitzen auf 125° keinerlei Gasblasen mehr entwichen, wurde der Versuch abgebrochen. Der im Kölbchen zurückbleibende Körper zeigte einen Schmelzpunkt von 86° bzw. 90°. Aus 1 g salzsaurem Imidoäther wurden 0,7 g Trichlormilchsäureamid erhalten, das aus Benzol umkrystallisiert den Schmp. 95°—96° hatte.

0,1388 g gaben 0,0942 g CO_2 und 0,0251 g H_2O.
0,1347 g gaben 8,6 ccm N_2 bei 16° und 755 mm, korr. 745 mm.

Berechnet für $C_3H_4O_2NCl_3$:		Gefunden:
C	18,71	18,51 %
H	2,10	2,02 „
N	7,30	7,39 „ .

Erhitzen von trichlormilchsaurem Natrium im CO_2-Strom.

2 g trichlormilchsaures Natrium, für sich selbst in CO_2-Atmosphäre erhitzt, zeigten um 100° eine deutliche Gasentwicklung; es wurde allmählich die Erhitzung bis ca. 120°—130° fortgesetzt. Während dessen ging ein Destillat über, das späterhin erstarrte. Die feste Masse dürfte nach ihrem Schmelzpunkte (rein 58°, gefunden 52°) Dichloracetaldehydhydrat gewesen sein.

Es wurden 10 g Natriumsalz im CO_2-Strom erhitzt; das CO_2-Einleitungsrohr und das Thermometer waren ziemlich bis auf den Boden des Destillationskolbens eingeführt. Der Kolben befand sich in einem Paraffinbade. Schon bei 80° Innentemperatur begann ein Blähen mit gleichzeitiger Gasentwicklung, die zwischen 99° und 100° heftiger wurde. Die Temperatur wurde weiter gesteigert bis ca. 135°. Es ging ein klares Destillat über, das nach Dichloracetaldehyd roch und mit ammoniakalischem Silbernitrat den bekannten Silberspiegel zeigte. Nach Entfernung des Paraffinbades wurde der Destillationskolben (Thermometer vor dem Kühlrohr) mit freier Flamme erhitzt. So wurde in guter Ausbeute Dichloracetaldehyd erhalten, der in das Glyoxim und das Disemicarbazon des dem Dichloracetaldehyd entsprechenden Dialdehyds (Glyoxals) übergeführt werden konnte.

Charakterisierung des Dichloracetaldehyds durch Glyoxim. 1,4 g Destillat wurden mit 1,9 g Hydroxylaminchlorhydrat und

wäßriger Sodalösung unter gelinder Erwärmung auf dem Wasserbade angesetzt. Die Sodalösung wurde so lange hinzugefügt, bis dauernde leicht alkalische Reaktion vorhanden war Die gelinde Erwärmung wurde während dieser Zeit fortgesetzt. Anderntags wurde ausgeäthert und der Äther verdunsten lassen: es verblieb ein weißer Körper vom Schmelzpunkt 177°—178°, Glyoxim.

0,1191 g gaben 0,1182 g CO_2 und 0,0510 g H_2O.
0,1249 g gaben 33,9 ccm N_2 bei 15° und 749 mm.

Berechnet für $C_2H_4O_2N_2$:		Gefunden:
C	27,27	27,07 %
H	4,55	4,79 „
N	31,82	31,71 „ .

Ferner wurde das Disemicarbazon des zugehörigen Dialdehyds darzustellen versucht, indem zu 1 g Destillat je 1,6 g Semicarbazidchlorhydrat und Natriumacetat, die in Wasser auf dem Wasserbade gelöst und gleich warm gemischt waren, unter Umschütteln hinzugefügt wurden. Sofort fiel ein gelber Niederschlag aus, der, nachdem er über Chlorcalcium im Exsiccator getrocknet war, bei 265°—270° noch nicht geschmolzen war. Es lag also wohl Identität mit dem von Harries[1]) aus polymerem Glyoxal dargestellten Semicarbazon vor.

0,0678 g gaben 28,5 ccm N_2 bei 15° und 747 mm korr.

Berechnet für $C_4H_8O_2N_6$:		Gefunden:
N	48,89	48,97 % .

Erhitzen von Trichlormilchsäure im CO_2-Strom.

Durch einen Destillationskolben, in dem sich 10 g Trichlormilchsäure befanden, ging ein regelmäßiger, trockener CO_2-Strom. Das Einleitungsrohr und das Thermometer waren bis fast auf den Boden des Kolbens eingeführt. Die Erhitzung wurde im Paraffinbad vorgenommen; an Stelle des Paraffinbades wurde zum Schluß ein Luftbad genommen. Es war Silbernitrat, das mit HNO_3 versetzt war, vorgelegt; erst bei 130° bis 140° bildete sich ein Chlorsilberniederschlag. Doch war keinerlei Destillat bis ca. 200°, wo die ersten Tropfen übergingen, festzustellen. Im ganzen wurde ca. 1 g Destillat erhalten, das als Dichloracetaldehyd charakterisiert wurde (wie oben).

Erhitzen von Trichlormilchsäureester.

7,5 g Ester wurden in einem Destillationskolben mit hochangesetztem Destillationsrohr im CO_2-Strom erhitzt. Vorgelegt war eine 7—8 g Silber-

[1]) Ber. 40, 171 (1907).

nitrat enthaltende Lösung. Nach mäßigem Erwärmen schied sich AgCl ab, und zwar fast die für 1 Mol. HCl berechnete Menge (5,6 g). Der Kolbenrückstand sah sehr verharzt aus, ließ aber noch krystalline Struktur erkennen. Er wurde aus Ligroin umkrystallisiert und zeigte den Schmp. 65°—66°, war also Ausgangsmaterial. Da Dichlorbrenztraubensäureester nicht beobachtet werden konnte, mußte der Chlorwasserstoff aus dem völlig zersetzten Teile des Trichlormilchsäureesters herrühren.

Ein zweiter Versuch wurde mit 10 g Ester angestellt. Diesmal wurde das Ansatzrohr senkrecht gestellt. Nach längerer Erwärmung wurde das Reaktionsprodukt der Vakuumdestillation unterworfen, und so wurden 7—8 g Ester zurückgewonnen. Die Schmelzpunktbestimmung ergab nämlich 65°—66°.

Acetyltrichlormilchsäure + 1 Mol. Triäthylamin in ätherischer Lösung.

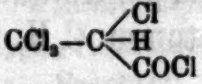
Die Acetyltrichlormilchsäure wurde aus Trichlormilchsäure und Essigsäureanhydrid nach Pinner und Fuchs[1]) dargestellt. Ca. 4,5 g aus Benzol gewonnene Acetyltrichlormilchsäure wurden mit molekularer Menge Triäthylamin (2 g) in ätherischer Verdünnung längere Zeit auf dem Wasserbade gekocht. Die Ausbeute an Chlorhydrat (Schmp. 252°) war quantitativ. Aus dem Äther wurde ein Öl gewonnen, das nach Verkochen mit H_2O nach Dichloracetaldehyd roch und dann mit ammoniakalischem Silbernitrat den bekannten Silberspiegel zeigte.

Trichlormethylcarboxäthyläthylcarbinol → β-Dichlor-α-oxäthylacrylsäureester,

$CCl_3.CH(OC_2H_5).COOC_2H_5 \rightarrow CCl_2{:}C(OC_2H_5).COOC_2H_5$.

(Bearbeitet von stud. **Rathert**.)

Zu dem Trichlormilchsäureätherester gelangte ich nach einer von Anschütz und Haslam[2]) angegebenen Methode; durch Behandeln von Trichlormilchsäure mit PCl_5 und Überführen des gewonnenen Chlorids



mit über Na destilliertem Äthylalkohol in den Ätherester.

13 g Trichlormilchsäureätherester wurden in der 5 fachen Menge trockenen Äthers gelöst und unter denselben Bedingungen, wie beim Trichlormethylcyanacetylcarbinol (S. 306) zu einer Lösung der berechneten Menge (6,17 g) Triäthylamin in der 5 fachen Menge Äther hinzufließen lassen. Die Abspal-

[1]) Ber. 10, 1061.
[2]) Ann. Chem. 253, 132—134.

tung des HCl unter Bildung von $N(C_2H_5)_3.HCl$ setzte sogleich ein, jedoch konnte an der Menge des Niederschlages erkannt werden, daß die HCl-Abspaltung nicht quantitativ verlaufen war. Der ganze Kolbeninhalt wurde deshalb 1 Stunde lang auf dem Wasserbad zum lebhaften Sieden erhitzt, nach dem Abkühlen der Niederschlag abfiltriert, zum Filtrat nochmals 0,5 g Triäthylamin zugegeben und nochmals erwärmt. Es schied sich von neuem $N(C_2H_5)_3.HCl$ ab, das wiederum auf dem Filter gesammelt wurde. Nachdem dieselbe Operation 4—5 mal wiederholt war, war annähernd die theoretische Menge $N(C_2H_5)_3.HCl$ abgeschieden.

Das etwas dunkel gefärbte Filtrat wurde zunächst auf dem Wasserbade stark eingeengt und der Rest des Äthers im Vakuum entfernt. Bei 6 mm Druck und 81°—83° ging eine farblose ätherisch aromatisch riechende Flüssigkeit über, die den Analysenresultaten nach als Dichloroxäthylacrylsäureester anzusprechen war.

0,0737 g gaben 0,1059 g CO_2 und 0,0299 g H_2O.
0,1196 g gaben 0,1606 g AgCl.

Berechnet für $C_7H_{10}O_3Cl_2$:		Gefunden:
C	39,43	39,22 %
H	4,69	4,54 „
Cl	33,33	33,22 „.

Die Arbeit wird fortgesetzt.

Göttingen, Anfang Juli 1914.

Aufbau von Terpenketonen $C_{10}H_{16}O$ aus Ketonen $C_9H_{14}O$;

von

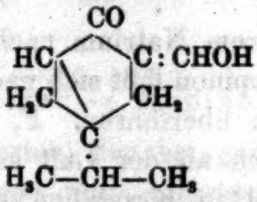
A. Kötz und E. Lemien.

Ketone mit einer Methylengruppe neben dem Carbonyl geben — nach Untersuchungen von Kötz und seinen Schülern — über die Keton-2-oxalester-1 und Keton-2-carbonester-1 durch Methylierung und über die Oxymethylen-1-ketone-2 durch Reduzierung Methyl-1-ketone-2.[1])

[1]) Dies. Journ. [2] 88, 604 (1913).

Terpenketone $C_9H_{14}O$ wie das Sabinaketon[1]), Nopinon[2]), Fenchocamphoron[3]) Isocampherphoron[4]), π-Norcampher[5]), 1-Methyl-bicyklo-[2-2-2]-octanon-7[6]), die zu den Ketonen dieser Art gehören, versprechen sich hiernach in solche der Zusammensetzung $C_{10}H_{16}O$ überführen zu lassen, für die ein Vergleich mit den schon bekannten Camphern Interesse erweckte.

Sabinaketon → Oxymethylensabinaketon,



Das nach Wallachs Angaben dargestellte Sabinaketon läßt sich nach Claisens Methode in Oxymethylensabinaketon überführen. Schmp. 51°—52°. Es fällt zunächst als gelbes Öl aus, das in der Kältemischung erstarrt. Nach der Destillation mit Wasserdampf und dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol ist es ein weißer krystallinischer Körper.

0,0912 g gaben 0,2418 g CO_2 und 0,0664 g H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_{14}O_2$:		Gefunden:
C	72,3	72,31 %
H	8,2	8,15 „ .

Oxymethylensabinaketon → Methylsabinaketon.

3,8 g Oxymethylensabinaketon nahmen nach Skita 1140 ccm Wasserstoff (ber. 1080 ccm) auf. Der Rest ist auf die Reduktion von 35 ccm 1 prozent. $PdCl_2$-Lösung zu rechnen. Das Methylsabinaketon ist mit Wasserdämpfen flüchtig. Es ist eine intensiv und angenehm riechende schwere Flüssigkeit von starker Lichtbrechung. Sp. 221°.

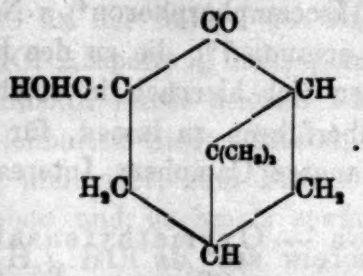
0,1035 g gaben 0,2994 g CO_2 und 0,0950 g H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_{16}O$:		Gefunden:
C	78,95	78,89 %
H	10,53	10,30 „ .

---

[1]) Ann. chem. 359, 265 (1908). [2]) Das. 356, 228 ff. (1907).
[3]) Das. 300, 315 ff. (1898); 362, 183 (1908).
[4]) v. Rechenberg, Diss. Göttingen 1913.
[5]) Ber. 40, 4467 (1907). [6]) Das. 40, 4847 (1907).

Nopinon → Oxymethylennopinon,



Das aus nopinsaurem Natrium nach den Angaben Wallachs[1]) hergestellte Nopinon läßt sich nach Claisens Methode in Oxymethylennopinon überführen. F. 71°—72°. Es ist ein weißer Körper, der sich an der Luft gelb oder rötlich färbt, sich aus Methylalkohol in Krystallen ausscheidet und beim Übergehen mit Wasserdampf beim Abkühlen analysenrein erstarrt.

0,1176 g gaben 0,3030 g CO_2 und 0,0842 g H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_{14}O_2$.		Gefunden:
C	72,3	72,58 %
H	8,2	8,01 „ .

Oxymethylennopinon → Methylnopinon.

5 g nehmen in methylalkoholischer Lösung nach Skita in 5 Stunden 1370 ccm Wasser auf (ber. 1342 ccm); der Rest ist durch Reduktion von 20 ccm 1 prozent. $PdCl_2$-Lösung verbraucht. Das Methylnopinon ist eine stark lichtbrechende Flüssigkeit, die bedeutend intensiver riecht als Nopinon. Sp. 215° bis 216°. Mit Äther- und Alkoholdämpfen ist es etwas flüchtig, mit Wasserdämpfen destillierbar.

0,2302 g gaben 0,6651 g CO_2 und 0,2179 g H_2O.

	Berechnet für:	Gefunden:
C	78,95	78,80 %
H	10,53	10,59 „ .

Das Semicarbazon schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei 179°—180°.

0,1113 g gaben 19,8 ccm N bei 11° und 735 mm.

Berechnet für $C_{11}H_{19}ON_3$:		Gefunden:
N	20,1	20,5 % .

[1]) Ann. Chem. 356, 228.

Nopinon → Nopinonoxalester.

Der aus dem Nopinon und Oxalester mittels Natriumäthylat gebildete Nopinonoxalester ist ein gelbes, schwer bewegliches Öl. $Sp._{17}$ 158°—160°. Mit alkoholischem Eisentrichlorid gibt er eine Rotfärbung.

0,1661 g gaben 0,3982 g CO_2 und 0,1142 g H_2O.

Berechnet für $C_{13}H_{18}O_4$:		Gefunden:
C	65,55	65,38 %
H	7,56	7,69 „ .

Nopinonoxalester → Nopinoncarbonester.

Aus Nopinonoxalester, der bei gewöhnlichem Druck bei 260°—270° übergegangen war, bildete sich bei mehrtägigem Erhitzen auf dem Sandbade der Nopinoncarbonester. Die Fraktion, die bei 230° überging, zeigte mit Eisentrichlorid intensive Violettfärbung.

0,1838 g gaben 0,4613 g CO_2 und 0,1421 g H_2O.

Berechnet für $C_{12}H_{16}O_3$:		Gefunden:
C	68,57	68,45 %
H	8,57	8,65 „ .

Nopinonoxalester → Methylnopinon.

Beim Erhitzen von Natriumnopinonoxalester mit einem großen Überschuß von Jodmethyl und unter Zusatz von etwas Alkohol fand im Laufe mehrerer Tage eine geringe Umsetzung statt. Bei der Verseifung entstand neben viel Nopinon etwas Methylnopinon, das durch das Semicarbazon identifiziert wurde.

Über weitere Campherarten $C_{10}H_{16}O$ und die Bildung des m-Menthanons-6 (Methyl-1-isopropyl-3-cyklohexanons-6)[1]) aus Methylsabinaketon und Methylnopinon hofft der eine von uns in Bälde berichten zu können.

Göttingen, 28. Juni 1914.

---

[1]) Kötz, Ann. Chem. 348, 91 (1906).

Untersuchungen in der Mono- und Sesquiterpenreihe;

von

Ernst Deussen.

[Mitteilung aus dem Laboratorium für angewandte Chemie und Pharmazie der Universität Leipzig.]

A. Monoterpenreihe.

(Bearbeitet von **Max Ziem.**)

I. Über Schwefelwasserstoffcarvon, $(C_{10}H_{14}O)_2H_2S$.[1])

Varrentrapp stellte 1849 zuerst diese Verbindung dar; später beschäftigten sich damit Flückiger und v. Baeyer. Der Schmelzpunkt wurde von ihnen verschieden angegeben; er schwankte von 187° bis 225°.[2]) Die gleiche Erscheinung wurde bei der Schwefelwasserstoffverbindung des Carvotanacetons beobachtet; man fand, daß der Schmelzpunkt durch Verunreinigungen stark erniedrigt wird.

a) Addition von Schwefelwasserstoff an d-Carvon (aus Kümmelöl).

Schwefelwasserstoff wurde nach dem Wallachschen Verfahren[3]) angelagert. Um die Unregelmäßigkeiten in dem Schmelzpunkte aufzuklären, wurde die Reinigungsmethode verschiedentlich geändert. Es zeigte sich, daß geringe Verunreinigungen der Verbindung, ferner aber auch die Art des Erhitzens beim Bestimmen des Schmelzpunktes eine Rolle spielen.

Zur Reindarstellung wurde folgendes Verfahren angewendet. Das Rohprodukt wurde aus seiner Chloroformlösung durch

---

[1]) Näheres in der Inaug.-Diss. von M. Ziem, „Zur Kenntnis der Mono- und Sesquiterpene". Leipzig 1912.

[2]) Gildemeister gibt in seinem Werke „Die äther. Öle", Leipzig 1910, I. Bd., S. 461, den Schmelzpunkt zu 210°—211° an.

[3]) Ann. Chem. 305, 224 (1899).

Essigester gefällt; die abgesaugten Krystalle lösten wir in Chloroform und fügten etwas Essigester hinzu. Durch mehrfaches Umkrystallisieren aus diesem Lösungsmittel erhielten wir die Verbindung rein vom konstanten Schmp. 210°—211°. Bei der Schmelzpunktsbestimmung verfuhren wir so, daß wir die Probe in das auf 185° vorgewärmte Bad brachten und dieses innerhalb von 5—6 Minuten auf 210° erhitzten. Das spez. Drehungsvermögen einer 0,6026 proz. Lösung in Chloroform betrug +48,71° (18°). Verunreinigungen erhöhen die Rechtsdrehung. Gefrierpunktsbestimmungen ergaben, daß die Verbindung sich in Benzol bimolekular verhält, in Eisessig dagegen monomolekular. Bei der Bestimmung in Eisessig tritt leicht eine teilweise Spaltung des Moleküls $(C_{10}H_{14}O)_2H_2S$ in $(C_{10}H_{14}O)H_2S$ und $C_{10}H_{14}O$ ein.

b) Addition von Schwefelwasserstoff an l-Carvon (aus Krauseminzöl).

Da die hochsiedenden Anteile des Krauseminzöls das meiste Carvon enthalten, wurde an diese Schwefelwasserstoff angelagert. Die Reinigung des Rohproduktes geschah wie unter a) angegeben. Der Schmelzpunkt der reinen Verbindung liegt ebenfalls bei 210°—211°. Die spezifische Drehung einer 0,6240 prozent. Lösung in Chloroform betrug −48,44° (22°). Verunreinigungen erhöhen auch hier die optische Drehung.

Bei der Addition von Schwefelwasserstoffgas an d- wie an l-Carvon bleibt also die Drehungsrichtung des Ausgangskörpers erhalten.

c) Inaktives Schwefelwasserstoffcarvon.

Diese Verbindung wurde sowohl durch Mischen gleicher Teile von d- und l-Schwefelwasserstoffcarvon als auch durch Anlagerung von Schwefelwasserstoff an i-Carvon (aus d- und l-Carvon) dargestellt. Nach dem letzteren Verfahren ist jedoch die Ausbeute wenig befriedigend. Da das Rohprodukt (Schmp. 158°—160°) in Essigester löslicher ist als die aktiven Komponenten, wurde die Reinigung durch Umkrystallisieren der Verbindung aus Chloroform und wenig Essigester vorgenommnn. Es sind seideglänzende Nädelchen vom Schmp. 189°—190°.

Der Schmelzpunkt liegt also wesentlich niedriger als der der aktiven Substanz.

II. Über Bromierungsversuche von Carvoxim und Benzoylcarvoxim.[1])

Zu den folgenden Versuchen wurden l- und d-Carvonpräparate des Handels benutzt, welche wir durch Vakuumdestillation reinigten; oximiert wurde Carvon nach der Wallachschen Vorschrift.

1. Tribromide der Carvoxime.

3 g d- bzw. l-Carvoxim wurden in Chloroformlösung (100 ccm) mit 1,4 ccm Brom (= 3 At. Br) unter starker Kühlung versetzt. Die Bromfarbe verschwand allmählich; die Lösung ließ man dann etwas eindunsten. Das ausgeschiedene Rohprodukt wurde aus Benzol + Ligroin umkrystallisiert: Schmp. 119° bis 120° (u. Zers.). Die Krystalle bestanden aus rechteckigen Täfelchen; sie waren löslich in Benzol, Äther, Aceton, fast unlöslich in Ligroin.

0,0774 g (Präp. aus d-Carvoxim) gaben 0,1074 g AgBr.

Berechnet für $C_{10}H_{16}Br_3NO$:		Gefunden:
Br	59,26	59,05 %.

Bromderivat aus d-Carvoxim: $[\alpha]_{D19°} = -15{,}17°$ (in 6,79 proz. Benzollsg.);
„ „ l- „ : „ $+14{,}87°$ (in 6,62 „ „).

Durch Lösen gleicher Teile von diesen optisch aktiven Bromderivaten in Benzol und Auskrystallisierenlassen der Lösung wurden sternförmig angeordnete Nädelchen erhalten, die sich als optisch inaktiv erwiesen: Schmp. 128° (u. Zers.); die inaktive Modifikation war in Benzol etwas schwerer löslich als die aktive.

2. Tetrabromide der Carvoxime.

2 g d- bzw. l-Carvoxim wurden in 50 ccm Chloroform gelöst, hierzu wurde allmählich die auf 4 Atome berechnete Menge Brom, gleichfalls in Chloroform gelöst, gegeben. Die tiefbraune Farbe des Broms verschwand nach und nach. Das Rohprodukt wurde aus warmem Ligroin umkrystallisiert. Die Krystalle besaßen die Form von rhombischen Plättchen: Schmp. 126°–127°.

[1]) Ann. Chem. 369, 60 (1909) und Ber. 43, 519 (1910).

In den üblichen organischen Lösungsmitteln war die Verbindung leicht löslich.

0,1054 g (Präp. aus d-Carvoxim) gaben 0,1641 g AgBr.

Berechnet für $C_{10}H_{15}Br_4NO$:		Gefunden:
Br	65,97	66,26 %.

Die Drehungsrichtung des Bromproduktes war der des Ausgangskörpers entgegengesetzt:

Bromderivat aus	d-Carvoxim	l-Carvoxim
$[\alpha]_D$ =	$-10{,}70°_{22°}$	$+11{,}09°_{21^1/_2°}$
	(7,44 proz. Benzollösg.)	(8,35 proz. Benzollösg.).

Die inaktive Modifikation wurde in der oben angegebenen Weise dargestellt; als Lösungsmittel diente eine Benzol-Ligroinmischung. Der Schmelzpunkt der inaktiven Verbindung lag bei 121,5°.

3. Dibromide der Benzoylcarvoxime.

Die Benzoylierung der aktiven Carvoxime wurde nach Schotten-Baumann vorgenommen: Schmp. 96°.

3 g d- bzw. l-Benzoylcarvoxim, in Eisessig gelöst, wurden mit der für 2 Atome berechneten Menge Brom in Eisessiglösung unter Abkühlung versetzt. Durch Eiswasser wurde das Reaktionsprodukt als weiße, voluminöse Masse ausgefällt, die nach dem Auswaschen mit Wasser eine etwas klebrige Beschaffenheit annahm. Durch Umkrystallisieren des Produktes aus Äther erhielten wir wasserhelle, rhombenförmige Krystalle vom Schmp. 140°—141° (u. Zers.). Die Verbindung war leicht löslich in Essigester, Chloroform und Aceton, schwer löslich in Ligroin und unlöslich in Alkohol.

0,0838 g (Präp. aus d-Benzoylcarvoxim) gaben 0,0735 g AgBr.

Berechnet für $C_{10}H_{14}Br_2NOOCC_6H_5$:		Gefunden:
Br	37,29	37,33 %.

Durch den Eintritt von 2 At. Brom in das Molekül des Benzoylcarvoxims findet kein Wechsel in der Drehungsrichtung statt, wie folgende Werte zeigen:

Dibromid aus	d-Benzoylcarvoxim	l-Benzoylcarvoxim
$[\alpha]_D$ =	$+5{,}66°_{20°}$	$-5{,}11°_{24°}$
	(in 1,99 proz. Benzollösg.)	(in 2,21 proz. Benzollösg.).

Die inaktive Modifikation, aus Benzol umkrystallisiert, schmolz bei 121°; sie bestand aus Krystallen von bündelweis

angeordneten Nädelchen, welche im Gegensatz zur aktiven Modifikation in Ligroin leicht löslich waren.

4. Über die Tetrabromide der Benzoylcarvoxime.

In Gemeinschaft mit A. Hahn[1]) hatte ich die Beobachtung gemacht, daß die aktiven Carvoxime (α-Carvoxime) und das l-Hydrochlorcarvoxim sich in gelöster Form beim Erhitzen inaktivieren. Diese Beobachtung führte seiner Zeit zur Darstellung der Tetrabromide der α-Benzoylcarvoxime, deren aktive Modifikation bei 135°—136° schmilzt, die inaktive bei 138°.

Es gelang bei der Nachprüfung dieser Versuche, die Tetrabromverbindungen in 2 Isomere zu zerlegen. Es wurde hierbei folgendermaßen verfahren.

Das Rohprodukt wurde mit Alkohol verrieben. Der unlösliche Anteil enthielt das früher beschriebene Tetrabromprodukt, das nach dem Umkrystallisieren aus Benzol + Ligroin bei 136°—137° schmolz; das spezifische Drehungsvermögen hatte sich nur unwesentlich geändert: $[\alpha]_D$ (aus l-α-Benzoylcarvoxim) = $+24{,}06°_{18{,}5°}$ (früher $+25{,}97°$) und $[\alpha]_D$ (aus d-α-Benzoylcarvoxim) = $-24{,}57°_{17°}$ (früher $-25{,}51°$).

Der in Alkohol lösliche Anteil wurde eingedunstet und der Rückstand aus warmem Petroläther umkrystallisiert. Die Krystalle bestanden aus bündelweis angeordneten Prismen vom Schmp. 119°—120°, die in Benzol, Methylalkohol, Aceton leicht löslich waren.

0,0823 g (R-l-Tetrabrom-α-benzoylcarvoxim) gaben 0,1059 g AgBr.

Berechnet für $C_{10}H_{14}Br_4NOOCC_6H_5$:		Gefunden:
Br	54,33	54,77 %.

Die spezifische Drehung ($[\alpha]_D$) des aus R-l-Tetrabromid abgeschiedenen Bromkörpers betrug $-67{,}61°_{22°}$, das aus L-d-Tetrabromid erhaltene Produkt hatte $+67{,}32°_{19°}$; es sind also optische Antipoden.

Fürs erste ist es wohl zweckmäßig, zur besseren Unterscheidung die folgende Nomenklatur zu benutzen; die beiden Isomeren des Tetrabrom-α-benzoylcarvoxims mögen durch Anhängung der Buchstaben a und b unterschieden werden, und zwar gilt der Buchstabe a für die höher schmelzende, schwächer

[1]) Ber. 43, 522 (1910).

aktive, der Buchstabe b für die niedriger schmelzende und stärker drehende Verbindung:

	Schmp.	$[\alpha]_D$
aus l-α-Benzoylcarvoxim		
L-d-Tetrabrom-α-benzoylcarvoxim-a	136°—137°	+24,06°
„ „ „ „ -b	119°—120°	+67,32°
aus d-α-Benzoylcarvoxim		
R-l-Tetrabrom-α-benzoylcarvoxim-a	136°—137°	−24,57°
„ „ „ „ -b	119°—120°	−67,61°

Es wurden aus diesen isomeren Verbindungen durch Lösen gleicher Teile der entsprechenden aktiven Körper die inaktiven Modifikationen dargestellt:

die inaktive Modifikation des Tetrabrombenzoylcarvoxims-a schmolz bei 145° (Benzol als Lösungsmittel), früher von Deussen-Hahn zu 138° gefunden, die vom b-Produkt bei 127°—127,5° (Benzol + Petroläther als Lösungsmittel).

In der folgenden Tabelle sind die physikalischen Konstanten der in beiden vorstehenden Abhandlungen erwähnten Carvonderivaten zusammengestellt:

Carvonderivate	Schmelzpunkt	aus d-Carvon $[\alpha]_D$	aus l-Carvon $[\alpha]_D$	Schmelzpunkt der inaktiven Modifikat.
$(C_{10}H_{14}O)_2H_2S$ . . .	210°	+48,26°	−48,44°	189°—190°
$C_{10}H_{14}NOH$	72°	+39,71°	−39,34°	93°
$C_{10}H_{15}Br_2NO$	119°—120°	−15,17°	+14,87°	128°
$C_{10}H_{15}Br_4NO$	126°—127°	−10,70°	+11,09°	121,5°
$C_{10}H_{14}NOOCC_6H_5$ . .	96°	+26,47°	−26,79°	105°—106°
$C_{10}H_{14}Br_2NOOCC_6H_5$.	140°	+ 5,66°	− 5,11°	121°
$C_{10}H_{14}Br_4NOOCC_6H_5$-a	136°—137°	−24,57°	+24,06°	143°
$C_{10}H_{14}Br_4NOOCC_6H_5$-b	119°—120°	−67,61°	+67,32°	127°-127,5°
$C_{10}H_{14}NOO_2SC_6H_5$ . .	59°	−13,56°	+13,40°	65°

Aus dieser Tabelle ersieht man, daß der Bromgehalt einen offenkundigen Einfluß auf die Größe des Drehungswinkels und auf die Drehungsrichtung ausübt; die einzige Ausnahme bei den oben erwähnten Verbindungen bildet der Benzolsulfonester $C_{10}H_{14}NOO_2SC_6H_5$, welcher ein dem Ausgangsmaterial entgegengesetztes Drehungsvermögen zeigt; dargestellt wurde der Ester aus Carvoxim, Natronlauge und Benzolsulfonchlorid.

B. Sesquiterpenreihe.

I. Über γ-Dihydrocaryophyllen.

(Mit Kurt Meyer.)

An anderer Stelle[1]) hatte ich gezeigt, daß gereinigtes Caryophyllen (aus Nelkenöl gewonnen) durch erschöpfende Hydrierung nach dem Paalschen Verfahren nur bis zu einem Dihydrocaryophyllen, $C_{15}H_{26}$, übergeführt wird.[2]) Da man Caryophyllen aus Nelkenöl nie völlig von den in geringen Mengen vorkommenden Beimengungen, wie Methylamylketon, befreien kann, da ferner dieses Caryophyllen, wie ich früher[3]) nachgewiesen habe, ein Gemisch zweier isomerer Kohlenwasserstoffe, des α- und des β-Caryophyllens, ist, so wurde zu den folgenden Hydrierungsversuchen ein Caryophyllenkohlenwasserstoff benutzt, von dem ich nachweisen konnte, daß er einheitlich zusammengesetzt ist.[4]) Es ist dies der Kohlenwasserstoff, der durch Erhitzen einer alkoholischen Lösung von β-Caryophyllennitrosit entsteht und der bislang Isocaryophyllen genannt wurde; um die nahen Beziehungen desselben zum β-Caryophyllen klarer zum Ausdruck zu bringen, möge der Kohlenwasserstoff als γ-Caryophyllen (siehe auch weiter unten) bezeichnet werden.[5])

Das zu den folgenden Versuchen benutzte γ-Caryophyllen wurde sorgfältigst gereinigt; es ging bei 14 mm Druck von 124,5°—125° (Therm. ganz im Dampfe) über, $\alpha = -22{,}22°$. Der Kohlenwasserstoff (12 g) wurde in methylalkoholischer Lösung nach Zusatz von 0,05% kolloidalem Palladium (nach Paal) erschöpfend hydriert. Zu diesem Zwecke wurde in das Reaktionsgemisch unter ständigem Rühren mittels Turbine

---

[1]) Ann. Chem. 388, 156 (1912).

[2]) Semmler u. E. W. Mayer [Ber. 45, 1393 (1912)] gelang es, Caryophyllen durch Behandlung mit Wasserstoff bei Gegenwart von Platinmohr zu einem Tetrahydrocaryophyllen zu reduzieren.

[3]) Vgl. Ann. Chem. 388, 136 (1912), Einleitung.

[4]) Ann. Chem. 388, 154 (1912) u. K. Meyer, Zur Kenntnis des Caryophyllens, Inaug.-Diss. Leipzig 1912.

[5]) Inaug.-Diss. von K. Meyer, Leipzig 1912; Deussen, Copaivabalsame und ihre Verfälschung, Leipzig 1914, C. F. Wintersche Verlagshandlung, S. 69.

gut gereinigter Wasserstoff 20 Stunden lang eingeleitet. Die Mischung wurde darauf in Wasser gegossen, der Kohlenwasserstoff ausgeäthert und die Ätherlösung getrocknet. Das abgeschiedene Öl wurde über Natrium destilliert: Sdp.$_{15\,mm}$ = 130,5°—131,5° und $\alpha = +1{,}75°$. Dasselbe Öl wurde nach Zusatz von frischem Palladium noch zweimal je 20 Stunden lang in der gleichen Weise hydriert. Das Hydrierungsprodukt lieferte nach der üblichen Reinigung bei der Elementaranalyse folgende Werte:

1. 0,1914 g gaben 0,6096 g CO_2 und 0,2160 g H_2O.
2. 0,1838 g gaben 0,5872 g CO_2 und 0,2077 g H_2O.

	Berechnet für $C_{15}H_{26}$:	Gefunden: 1.	2.
C	87,38	86,86	87,13 %
H	12,62	12,66	12,64 „.

Bei der erschöpfenden Hydrierung des γ-Caryophyllens nach dem Paalschen Verfahren hat sich demnach ein Dihydrocaryophyllen gebildet, dessen physikalischen Konstanten folgende sind:

Sdp.$_{12^3/_4\,mm}$ = 124°—124,5°, $d_{21°} = 0{,}8872$, $\alpha_D = -29{,}41°$,
$n_{D\,21°} = 1{,}4880$, Mol.-Refr. = 67,10, ber. für $C_{15}H_{26}$ $\Gamma^1 = 66{,}60$.

Dieser Kohlenwasserstoff mag als γ-Dihydrocaryophyllen bezeichnet werden. Der Siedepunkt desselben ist im Vergleich zum γ-Caryophyllen nur um etwa 1° höher.

II. Über Halogenderivate des β-Caryophyllennitrosits.

(Mit Carl Vielitz und Kurt Meyer.)

Im β-Caryophyllenmolekül sind, wie a. a. O.[1]) mitgeteilt worden ist, die beiden vorhandenen Doppelbindungen ihrer Natur nach verschieden. Wasserstoff bringt bei Gegenwart von kolloidalem Palladium nach dem Paalschen Verfahren nur die eine derselben zum Verschwinden, die andere dagegen wird durch Wasserstoff mit Hilfe von Platinmohr (Semmler[2]), durch Salzsäure, durch Brom und Jod abgesättigt, wie aus folgendem ersichtlich wird.

---

[1]) Ann. Chem. 388, 157 (1912).
[2]) Ber. 45, 1393 (1912).

1. β-Hydrochlorcaryophyllennitrosit.

Ich zeigte früher (a. a. O.), daß das blaue β-Caryophyllennitrosit bei Behandlung mit Salzsäuregas ein Hydrochlornitrosit liefert, das ebenfalls blaugefärbt ist; der Schmelzpunkt dieser Verbindung wurde seinerzeit zu 137° angegeben; genügend gereinigt schmilzt sie bei 140° (u. Zers.). Die Bestimmung der Rotationsdispersion in benzolischer Lösung ergab folgendes:[1])

Eine 0,50433prozent. Lösung in Benzol zeigte
$[\alpha]_{D589\,\mu\mu} = +947{,}06°$ und $[\alpha]_{Hg\,546\,\mu\mu} = +680{,}0°$.

Ebenso wie das β-Caryophyllennitrit besitzt auch das Salzsäureanlagerungsprodukt anormale Rotationsdispersion.

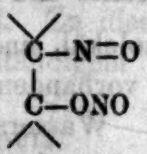
2. β-Bromcaryophyllennitrosit.

Dieser Körper wird erhalten, wenn man zu der auf 0° abgekühlten Lösung von β-Nitrosit in Chloroform die für 1 Atom berechnete Menge Brom, gleichfalls in Chloroform gelöst, gibt. Die Lösung läßt man langsam eindunsten; erst nach längerem Stehen der öligen Reaktionsmasse wird dieselbe fest. Aus Essigester umkrystallisiert, schmelzen die orangegelben Krystalle in Form von rechteckigen Platten bei 104° bis 105°.

0,1044 g gaben 0,0542 g AgBr.

Berechnet für $C_{15}H_{24}N_2O_3HBr$:		Gefunden:
Br	22,15	22,09 %.

Aller Wahrscheinlichkeit nach hat sich ein Hydrobromnitrosit gebildet; die chromophore Gruppe



ist im Molekül noch enthalten.

3. β-Jodcaryophyllennitrosit.

Zur Darstellung dieser Verbindung wurde die für 1 Atom berechnete Menge Jod, gelöst in Chloroform, zu der Lösung

[1]) Die Versuchsanordnung war die gleiche wie früher, s. dies. Journ. [2] 85, 484; 86, 425 (1912) und 87, 96 (1913).

von β-Nitrosit in Chloroform unter Kühlung des Reaktionsgemisches gegeben. Der Körper schied sich, wenn man das Chloroform langsam verdunsten läßt, sofort in fester Form ab. Die Ausbeute an Rohprodukt betrug angenähert 93%. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren desselben aus Essigester wurde die Jodverbindung in Form von prächtig rotgefärbten, rechteckigen Krystallen vom Schmp. 125° erhalten.

1. 0,2021 g gaben 0,3297 g CO_2 und 0,1126 g H_2O.
2. 0,1698 g gaben 0,2758 g CO_2 und 0,0940 g H_2O.
3. 0,1509 g gaben 9,2 ccm N bei 16° und 756 mm.
4. 0,1217 g gaben 0,0705 g AgJ.

	Berechnet für		Gefunden:				
	$C_{15}H_{23}JN_2O_3$:	$C_{15}H_{25}JN_2O_3$:	1.	2.	3.	4.	
C	44,12	44,33	44,49	44,30	—	—	%
H	6,13	5,66	6,23	6,19	—	—	„
N	6,86	6,90	—	—	7,04	—	„
J	31,13	31,26	—	—	—	31,31	„ .

Die Analysen stimmen gut auf eine Verbindung $C_{15}H_{25}JN_2O_3$, sie ist opisch schwach linksdrehend. Das spezifische Drehungsvermögen wurde in benzolischer Lösung bei Natrium- und bei Hg-Licht, wie oben angedeutet, bestimmt.

0,9939 prozent. Lösung zeigte

$[\alpha]_{D\ 589\,\mu\mu} = -34{,}17°$ und $[\alpha]_{Hg\ 546\,\mu\mu} = -31{,}87°$.

Diese Jodverbindung mag bis auf weiteres als β-Jodcaryophyllennitrosit bezeichnet werden; auch sie enthält noch die chromophore Gruppe und zeigt anormale Rotationsdispersion.

III. Über die Einwirkung von Natriumalkoholaten auf α-Caryophyllennitrosochlorid.[1])

(Mit Carl Vielitz.)

Wenn man α-Caryophyllennitrosochlorid mit Natriummethylat behandelt, so erhält man einen bei 116° schmelzenden, krystallinischen Körper, dessen Formel früher (1909) zu $C_{15}H_{25}NO_2$ angenommen wurde. Diese Formel hat sich aber als falsch erwiesen, wie aus folgendem hervorgeht. Eine Zeiselsche Bestimmung ergab darüber Aufschluß.

---

[1]) Vgl. hierzu: Ann. Chem. 356, 11 (1907); 359, 248 (1908); 369, 47 (1909); ferner auch Ann. Chem. 388, 164 (1912).

0,1219 g gaben 0,1069 g AgJ = 11,57 % OCH_3.

Berechnet für $C_{16}H_{27}NO_2$:		Gefunden:
OCH_3	11,70	11,57 %.

Die Cl-Abspaltung verläuft demnach in dieser Weise:

$$C_{15}H_{24}\begin{matrix}NO\\Cl\end{matrix} + NaOCH_3 = C_{15}H_{24}\begin{matrix}NO\\OCH_3\end{matrix} + NaCl.$$

Die Verbindung vom Schmp. 116° ist mithin als α-Methoxynitrosocaryophyllen zu bezeichnen und besitzt noch eine durch Brom auflösbare Doppelbindung.

Natriumäthylat und -propylat wirken auf α-Caryophyllennitrosochlorid in normaler Weise ein, d. h. Salzsäure wird abgespalten und es entsteht α-Nitrosocaryophyllen, $C_{15}H_{23}NO$, vom Schmp. 128°—129°, wie 1909 (a. a. O.) bereits angegeben wurde.

IV. Über die Einwirkung von Schwefelsäure auf das Caryophyllen des Nelkenöls.[1])

(Mit **Kurt Meyer.**)

a) Schwefelsäure in Eisessiglösung (Bertramsches Verfahren.)

Es wurde nach der Vorschrift verfahren, die Wallach und Walker[2]) für die Darstellung des Isocaryophyllenalkohols gegeben haben: 1000 g Eisessig + 20 g konz. Schwefelsäure + 40 g Wasser, dazu so viel Caryophyllen, als davon in Lösung geht.

Die bei der Darstellung des Isocaryophyllenalkohols zurückbleibenden Kohlenwasserstoffe waren schon frühen von Deussen und Loesche[3]) untersucht worden; es wurde hierbei ein tricyklisches Sesquiterpen von folgenden Eigenschaften abgeschieden:

$Sdp._{24\,mm} = 126°—127°$, $d_{20} = 0{,}9218$, $\alpha_{20°} = -24{,}03°$,
$n_{D20°} = 1{,}49533$, Mol.-Refr. = 64,64, ber. für $C_{15}H_{24}$ $\Gamma^1 = 64{,}40$.

Erneute Versuche zeigten, daß neben dem genannten Kohlenwasserstoffe, der durch seinen niedrigen Siedepunkt be-

[1]) Näheres in der Inaug.-Diss. von Kurt Meyer, Zur Kenntnis des Caryophyllens, Leipzig 1912.

[2]) Ann. Chem. 271, 288 (1892).

[3]) Vgl. die Inaug.-Diss. von A. Loesche, „Untersuchungen in der Sesquiterpenreihe", Leipzig 1909, S. 39.

merkenswert ist, sich noch ein zweites tricyklisches Sesquiterpen vorfindet; es zeigt die folgenden Daten:

$Sdp_{18\,mm} = 126°—130°$, $d_{20°} = 0{,}9250$, $\alpha = -26{,}75°$,
$n_{D20°} = 1{,}4948$, Mol.-Refr. = 64,30, ber. für $C_{15}H_{24}$ F[1] = 64,40.

b) Schwefelsäure in alkoholischer Lösung.

20 g Caryophyllen von $\alpha = -9{,}30°$ wurden mit 80 g einer 5prozent. Lösung von Schwefelsäure in Alkohol unter Rückfluß auf siedendem Wasserbade erhitzt, und zwar bei dem einen Versuche 2 Stunden, bei dem anderen 12 Stunden lang. Von den Ergebnissen sei nur dieses kurz erwähnt, daß sich bei der Einwirkung von alkoholischer Schwefelsäure auf Caryophyllen u. a. ein Äthoxycaryophyllen, $C_{15}H_{25}OC_2H_5$, bildet; eine Zeiselbestimmung ergab 14,20% OC_2H_5 (theor. 18,00%).

V. Über Alkoxyverbindungen des β-Caryophyllennitrosits und deren optisches Drehungsvermögen.

(Mit Carl Vielitz.)

β-Caryophyllennitrosit wurde aus Caryophyllen des Nelkenblütenöls dargestellt. Die Unterschiede in der Zusammensetzung des Caryophyllens aus Blütenöl und aus Stielöl sind nur gering; der Kohlenwasserstoff des Blütenöls scheint ein wenig reiner zu sein.[1]) Die Ausbeute an Nitrosit beträgt im Maximum 25%; dies rührt davon her, daß in der Reaktionsflüssigkeit immer etwas Nitrosit gelöst bleibt, ferner daß durch die entstehende salpetrige Säure ein Teil des β-Caryophyllens in das stellungsisomere γ-Caryophyllen (früher als Isocaryophyllen bezeichnet) übergeführt wird. Hierdurch unterscheidet β-Caryophyllen sich von dem α-Kohlenwasserstoff, der durch salpetrige Säure nur unwesentlich angegriffen wird.[2])

Das β-Caryophyllennitrosit ist dadurch ausgezeichnet, daß die NO_2-Gruppe leicht durch Alkoxyle ausgetauscht wird. Die Alkoxylgruppen beeinflussen das optische Drehungsvermögen der entstandenen Verbindungen in bestimmter Weise, wie aus folgendem ersichtlich wird. Zur Darstellung dieser Verbindungen wurden verschiedene Alkohole verwendet, in denen Kali

[1]) Vgl. das Nähere in der Inaug.-Diss. von C. Vielitz, Leipzig 1912.
[2]) Ann. Chem. 388, 149 (1912).

aufgelöst war, um die frei werdende salpetrige Säure zu binden; es wurden Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Isoamylalkohol, Äthylenglykol und Benzylalkohol benutzt.

1. Methylalkohol.

Es entstanden hierbei zwei Körper, die, aus Chloroform und Methylalkohol umkrystallisiert, bei 152° (derbe Nadeln o. Zers.) bzw. bei 138° (rhombische Nadeln o. Zers.) schmelzen. Der erstere bildete sich in überwiegender Menge; er lieferte bei der Analyse folgende Werte:

0,1273 g gaben 0,3361 g CO_2 und 0,1178 g H_2O.
0,1712 g gaben 0,1898 g AgJ = 14,63% OCH_3.

Berechnet für $C_{16}H_{27}NO_3$:		Gefunden:
C	72,45	72,01 %
H	10,18	10,35 „
OCH_3	11,70	14,63 „ .

Der Körper vom Schmp. 152° ist also ein β-Methoxynitrosocaryophyllen, $C_{15}H_{24}NOOCH_3$; $[\alpha]_D = +197{,}25°$ (in 0,9980prozent. Benzollösung). Die in geringerer Menge entstehende Verbindung vom Schmp. 138° scheint isomer mit dem Methoxykörper zu sein.

2. Äthylalkohol.

Der bei der Darstellung mit äthylalkoholischem Kali resultierende Körper vom Schmp. 163° und $[\alpha]_D = +216{,}3°$ ist früher schon beschrieben worden.[1]) Zur Kontrolle wurden eine N-Analyse und eine Zeiselbestimmung ausgeführt.

0,1443 g gaben 6,6 ccm N bei 20° und 760 mm.
0,2002 g gaben 0,1856 g AgJ = 17,81% OC_2H_5.

Berechnet für $C_{17}H_{29}NO_3$:		Gefunden:
N	5,02	5,87 %
OC_2H_5	16,13	17,81 „ .

Die Verbindung ist ein Äthoxynitrosocaryophyllen.

3. Propylalkohol.

Bei der Umsetzung des Nitrosits mit propylalkoholischem Kali bildeten sich seidenartig glänzende Nadeln vom Schmp. 134°—135° (o. Zers.), Krystallisationsmittel war Chloroform + Methylalkohol.

[1]) Ann. Chem. 388, 165 (1912).

0,1445 g gaben 6,4 ccm N bei 21° und 758 mm.
0,1248 g gaben 0,0969 g AgJ = 19,51% OC_3H_7.

Berechnet für $C_{18}H_{31}NO_3$:		Gefunden:
N	4,78	5,00 %
OC_3H_7	20,13	19,51 „ .

Die Verbindung ist als ein Propoxynitrosocaryophyllen anzusprechen; $[\alpha]_D = +191,14°$ (in 0,9040 prozent. Benzollösung).

4. Isoamylalkohol.

Der Alkohol wurde aus Gärungsamylalkohol durch fraktionierte Destillation gewonnen; die Fraktion vom Sdp. 131° wurde benutzt, bestand also im wesentlichen aus Isobutylcarbinol. Die Umsetzung des Nitrosits mit diesem Alkohol bei Gegenwart von Kali nahm längere Zeit in Anspruch, nämlich ca. 20 Stunden. Die Ausbeute war wenig befriedigend, sie betrug ungefähr 25%. Der Körper krystallisierte aus Ligroin in büschelförmig angeordneten Nadeln vom Schmp. 149,5° bis 150,5° (u. Gelbfärbung).

0,1521 g gaben 5,8 ccm N bei 20° und 758 mm.

Berechnet für $C_{20}H_{35}NO_3$:	Gefunden:
N 4,36	4,30 % .

Dieses Isoamyloxynitrosocaryophyllen besitzt ein $[\alpha]_D = +90,73°$ (in 0,7565 prozent. Benzollösung).

5. Äthylenglykol.

Bei Einwirkung dieses zweiwertigen Alkohols resultierten quadratische Tafeln (aus Essigester) vom Schmp. 132°—133° (o. Zers.).

0,1122 g gaben 0,2828 g CO_2 und 0,1015 g H_2O.

Berechnet für $C_{17}H_{29}NO_3$:		Gefunden:
C	69,15	68,74 %
H	9,83	10,11 „ .

Nach der Elementaranalyse zu schließen, ist nur eine OH-Gruppe in Aktion getreten; die Verbindung ist demnach als ein Monoglykoxynitrosocaryophyllen zu bezeichnen; $[\alpha]_D = +88,97°$ (in 0,8087 prozent. Benzollösung).

6. Benzylalkohol.

Es wurden beim Umkrystallisieren des Reaktionsproduktes aus Essigester durchsichtige Prismen vom Schmp. 188,5°—189,5° erhalten.

0,1431 g gaben 5,3 ccm N bei 24° und 758 mm.

Berechnet für $C_{22}H_{21}NO_2$:		Gefunden:
N	4,11	4,38 %.

Es stellt ein Benzyloxynitrosocaryophyllen dar; $[\alpha]_D = +188,16°$ (in 0,8735 prozent. Benzollösung).

Allen diesen Körpern ist eigen, daß sie in Kalilauge und Salzsäure unlöslich sind und Bromeisessig entfärben. Regelmäßigkeiten in der Größe des spezifischen Drehungsvermögens der einzelnen Derivate sind unverkennbar. Folgende Zusammenstellung der Werte für $[\alpha]_D$ zeigt dies:

	Derivate:	$[\alpha]_D$
1.	Methoxy-Nitrosocaryophyllen . . .	+197,25°
2.	Äthoxy- „ . . .	+209,2°
3.	Propoxy- „ . . .	+191,14°
4.	Benzyloxy- „ . . .	+188,16°
5.	Isoamyloxy- „ . . .	+ 90,73°
6.	Monoglykoxy- „ . . .	+ 88,97°

Man sieht hieraus, daß für die Größe des spezifischen Drehungsvermögens nicht die Molekulargröße des benutzten Alkohols allein eine Rolle spielt, sondern auch die Konstitution desselben.

VI. Ein krystallinischer Bestandteil der Mutterlaugen bei der Darstellung des β-Caryophyllennitrosits.

(Mit Kurt Meyer.)[1])

In diesen Mutterlaugen wiesen Deussen und Lewinsohn[2]) neben α-Caryophyllen einen neuen Sesquiterpenkohlenwasserstoff (γ-Caryophyllen) nach, welcher die beiden Nitrosochloride vom Schmp. 122° und 146° liefert und mit Salzsäure das Caryophyllendihydrochlorid vom Schmp. 69°—70° gibt. Läßt man die Mutterlaugen von der Darstellung des β-Nitrosits an der Luft längere Zeit stehen, so wird die Färbung

[1]) Inaug.-Diss. Leipzig 1912. [2]) Ann. Chem. 356, 20 (1908).

immer dunkler, und es scheidet sich dann in mehr oder weniger großen Mengen ein rotgelber, krystallinischer Körper aus, der, auf Ton verrieben, durch öfteres Umkrystallisieren aus heißem Alkohol in gelben, zarten Krystallen vom Schmp. 168°—169° erhalten wird: $[\alpha]_D = -160{,}4°$ (in 0,4868 prozent. Chloroformlösung).

0,2022 g gaben 0,5474 g CO_2 und 0,2088 g H_2O.
0,1710 g gaben 10,1 ccm N bei 16° und 752 mm.

Berechnet für $C_{13}H_{23}NO$:		Gefunden:
C	74,64	73,83 %
H	11,00	11,55 „
N	6,70	6,75 „ .

Die Elementaranalyse scheint auf die Formel $C_{13}H_{23}NO$ hinzuweisen.

VII. Über den Schmelzpunkt von Gemischen aus α-Caryophyllennitrosobromid und α-Bromcaryophyllennitrosochlorid.

1907 hatte ich in Gemeinschaft mit A. Lewinsohn das α-Caryophyllennitrosobromid, $C_{15}H_{24}NOBr$ (Schmp. 144° bis 145°)[1]) und einige Jahre später zusammen mit C. Vielitz ein krystallinisches Bromierungsprodukt des α-Caryophyllennitrosochlorids von der vermutlichen Zusammensetzung $C_{15}H_{24}HBrNOCl$ (Schmp. 144°—145°)[2]) dargestellt. Wie ersichtlich, haben beide Körper den gleichen Schmelzpunkt, sind beide optisch inaktiv, jedoch krystallinisch deutlich verschieden voneinander: α-Nitrosobromid besteht aus derben, wasserklaren, rhombischen Krystallen, das Bromprodukt des α-Nitrosochlorids dagegen aus weißen, weichen und feinen Nädelchen. Mischt man diese beiden Krystalle zu etwa gleichen Teilen miteinander, so tritt eine Schmelzpunktserniedrigung nicht ein.

Zur Klärung dieser auffallenden Erscheinung gingen wir daran, das Bromprodukt des α-Nitrosochlorids ($C_{15}H_{24}HBrNOCl$?) qualitativ auf Brom und Chlor zu prüfen.

Die Anwesenheit von Brom ließ sich leicht feststellen, so daß nähere Angaben überflüssig erscheinen; Chlor wurde wie folgt nachgewiesen.

[1]) Ann. Chem. 359, 247 (1908).
[2]) Ann. Chem. 388, 157 (1912).

Eine größere Menge Substanz wurde nach Carius mit Silbernitrat und rauchender Salpetersäure in der Bombe auf etwa 300° erhitzt und das ausgewaschene und getrocknete Halogensilber mit Natrium–Kaliumcarbonat geschmolzen; die Alkalisalze wurden mit Wasser ausgezogen und mit verdünnter Schwefelsäure neutralisiert. Die neutrale Lösung verdampften wir zur Trockne und behandelten den Trockenrückstand in der bekannten Weise mit Kaliumdichromat und konzentrierter Schwefelsäure. Das in verdünnter Natronlauge aufgefangene Destillat wurde zur Trockne eingedampft. Der Trockenrückstand war gelb gefärbt und gab in schwach essigsaurer Lösung mit $BaCl_2$ reichlichen Niederschlag von Baryumchromat.

Die Beobachtungen bei der Schmelzpunktsbestimmung sind folgende. Da beide Verbindungen, das α-Nitrosobromid und das α-Bromnitrosochlorid, unter Zersetzung schmelzen, so wird man den Schmelzpunkt je nach der Art des Erhitzens ein wenig verschieden finden. Die Bestimmungen wurden natürlich in der Weise vorgenommen, daß die Mischprobe und die Vergleichsprobe jedesmal zusammen im gleichen Bade erhitzt wurden; das Schwefelsäurebad war auf etwa 133° vorgewärmt. Es mag noch hinzugefügt werden, daß der Schmelzpunkt des α-Bromnitrosochlorids nach wiederholter Reinigung bei 146,5° und 147° gefunden wurde gegen früher, wo wir 144°—145° angaben.

In folgender Tabelle sind die Schmelzpunktsbestimmungen zusammengestellt:

Versuch:	a	b	c	d (weniger reine Subst.)
α-Caryophyllennitrosobromid	142°	143°	143,5°	140°
α-Bromcaryophyllennitrosochlorid . .	146°	146°	146,5°	145°
Gemisch beider zu etwa gleichen Teilen	143°	143°	143,5°	142°

Es ist hier der seltene Fall zu verzeichnen, daß das Gemisch der beiden krystallinischen Verbindungen keine Schmelzpunktserniedrigung zeigten. Diese auffällige Erscheinung kann man auf die Zersetzung zurückführen, welche die Körper beim Erhitzen erleiden; man hätte sich dann vorzustellen, daß aus beiden Substanzen beim Erhitzen identische Zersetzungsprodukte entstehen.

Bei diesen Versuchen bin ich von Herrn cand. chem. Richter unterstützt worden.

VIII. Zur Nomenklatur der optisch aktiven Caryophyllenverbindungen.

Als Ergänzung zu den in Liebigs Ann. d. Chem. 388, 137 (1912) gegebenen Tabelle der optisch inaktiven und aktiven Caryophyllenverbindungen sind in der nachstehenden Tabelle die aktiven Caryophyllenverbindungen je nach ihrer Zugehörigkeit zum β- oder γ-Caryophyllen in verschiedenen Kolumnen zusammengestellt. Hinsichtlich der Bezeichnung der α-Caryophyllenverbindungen tritt keine Änderung ein.

Tabelle der optisch aktiven Caryophyllenverbindungen.

Verbindungen des	
β Caryophyllens:	γ-Caryophyllens:
Glykol, Schmp. 120°—120,5°,	Dihydrocaryophyllen
blaues Nitrosit, Schmp. 115°,	γ-Nitrosochlorid-a, Schmp. 122°,
blaues Hydrochlornitrosit, Schmp. 140°,	γ-Nitrosochlorid-b, Schmp. 146°,
orangegelbes Bromnitrosit, Schmp. 104°—105°.	γ-Äthoxynitrosocaryophyllen, Schmp. 163° (nebst den anderen Alkoxyverbindungen),
rotes Jodnitrosit, Schmp. 125°.	γ-Nitrolbenzylamin, Schmp. 172° bis 174°,
	γ-Nitrolanilid, Schmp. 187°,
	Isonitrosit[1]), Schmp. 139°—139,5°.
Verbindungen, von β- wie γ-Caryophyllen sich ableitend:	Zugehörigkeit fraglich:
Dihydrochlorid, Schmp. 69°—70°,	Nitrosochlorid, Schmp. 159°,
„Nitrocaryophyllen", $C_{15}H_{19}N_3O_6$[2]), Schmp. 159,5°.	d-Nitrosat, $C_{15}H_{24}N_2O_4$[3]), Schmp. 131°.

[1]) Ann. Chem. 356, 14 (1907).

[2]) Ann Chem. 388, 138 (1912) und Chem. Ztg. 1912, S. 561.

[3]) Ann. Chem. 356, 19 (1907) und 359, 249—251. Die Formel ist zu $C_{15}H_{24}N_2O_4$ anzunehmen.

Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Leipzig.

Einfluß des Lichtes auf die Polymerisation des Itaconsäureäthylesters;

von

Hans Stobbe und Alfred Lippold.

Swarts[1]) hat beobachtet, daß ein aus dem Silbersalz und Jodäthyl dargestellter Itaconsäureester (Sdp. 230°) im Verlaufe einiger Tage in ein zähflüssiges Polymeres übergeht, das bei der Destillation den ursprünglichen Ester liefert. Nach einigen Jahren nähme das Präparat die Konsistenz des Metastyrols an.

Nach Anschütz[2]) polymerisiert sich ein sowohl mittels Salzsäure und Alkohol, als auch ein aus dem Silbersalz und Jodäthyl dargestellter Ester sehr langsam. Der Ester wird dickflüssig, schließlich fest und hat alsdann den ursprünglichen, charakteristischen Geruch verloren. Nur ein einziges mit Salzsäure hergestelltes Präparat war im Laufe von 19 Monaten durchweg polymerisiert zu einer glasartigen, durchsichtigen, spröden Modifikation des Esters, die bei der Destillation ein anderes Verhalten zeigt, als die zähflüssige Masse von Swarts. Sie zersetzt sich vollständig unter Auftreten eines Geruches, der an Crotonaldehyd erinnert.

Knops[3]) bestätigt zunächst die Anschützschen Beobachtungen und teilt ergänzend mit, daß der von ihm aus dem Silbersalz und Jodäthyl dargestellte Ester nach einigen Monaten die Konsistenz des Glycerins annimmt, und daß dann allmählich eine Umwandlung in eine harte Masse erfolgt, die sich wie Glas schleifen, polieren und beim Erwärmen erweichen läßt. Er bestimmt die Brechungsexponenten von frisch destilliertem Ester und von einem aus dem Silbersalz und Jodäthyl gewonnenen, im Laufe von 6 Jahren polymerisierten Ester für

---

[1]) Bull. Acad. belg. (2) **36**, 69 (1873).

[2]) Ber. **14**, 2787 (1881).

[3]) Ann. Chem. **248**, 176, 201 und 203 (1888).

sehr verschiedene Temperaturen. Der Wert für ersteren Ester ist $N_C^{20,6^0} = 1{,}43588$, für letzteren $N_C^{20,3^0} = 1{,}48675$.

Schließlich haben Fittig und Bock[1]) beobachtet, daß ein aus Säure, Alkohol und Schwefelsäure dargestellter Ester sich in 8 Monaten zu der glasigen Form polymerisiert, die sich beim Erhitzen vollständig zersetzt; Spuren beigemengten Alkohols verhindern die Polymerisation.

Da nun die hier zitierten Vorgänge sehr an die spontane Polymerisation des Styrols zu Metastyrol erinnern, haben wir ihren Verlauf in Anlehnung an frühere Versuche[1]) durch Molekulargewichtsbestimmungen und Refraktionsmessungen verfolgt. Gerade von der letzteren Methode durfte man nach den Arbeiten von Knops die Erkennung kleinster Zustandsänderungen des Itaconsäureesters erwarten.

Als Versuchsobjekte dienten Esterpräparate, die teils aus Jodäthyl und itaconsaurem Silber, teils aus Säure, Alkohol und Chlorwasserstoff hergestellt waren, ferner noch zwei ältere Präparate unbekannter Provenienz; das eine mindestens 10 Jahre, das andere 28 Jahre alt.

Der aus Jodäthyl und itaconsaurem Silber hergestellte Ester.

Die zwischen 220°—228° siedende Fraktion des Esters wurde zweimal unter Atmosphärendruck und schließlich noch einmal bei 40 mm Druck destilliert.

Destillat I. Siedep. 220°—228°: $N_C^{20^0} = 1{,}43680$
„ II. „ 220°—228°: „ = 1,43639
„ III. Siedep.$_{40\,mm}$ 134°: „ = 1,43609.

Zwei Anteile des letzten Destillates, dessen Exponent mit dem des Knopsschen Esters übereinstimmt, blieben nebeneinander vom Dezember 1911 bis zum März 1912 bei Außentemperatur stehen; der eine in absoluter Dunkelheit, der andere in einem den Sonnenstrahlen exponierten Quarzgefäße. Der Ester des Dunkelversuches war dünnflüssig geblieben. Der andere ließ sich nach 65tägiger Belichtung kaum noch umgießen und erstarrte bei weiterer Belichtung nach 103 Tagen zu einer geruchlosen, glasigen Masse.

[1]) Ann. Chem. 331, 174 (1904).
[1]) Stobbe u. Posnjak, Ann. Chem. 371, 259 (1910).

Die periodisch bestimmten Brechungsexponenten waren:

Nach	Dunkelversuch $N_C^{20°}$	Lichtversuch $N_C^{20°}$
0 Tagen	1,43609	1,43609
1 „	1,43609	1,43619
15 „	1,43609	1,43629
35 „	1,43609	1,43649
65 „	1,43609	1,44928

Hiernach bleibt der Ester im Dunkeln ganz unverändert, während der belichtete unter starker Steigerung des Exponenten schnell polymerisiert wird. Das von Swarts beobachtete „schnelle" Zähigwerden seines nach gleicher Methode hergestellten Esters wird daher jedenfalls auf eine damals nicht berücksichtigte Mitwirkung des Lichtes zurückzuführen sein. Die Temperatur hat auf die Polymerisation anscheinend keinen Einfluß; wenigstens hatte sich der Exponent eines im Dunkeln 132 Stunden lang auf 100° erhitzten Esters nicht geändert. Der Temperaturkoeffizient der Reaktion ist ebenso wie bei der Umwandlung des Styrols in Metastyrol sehr klein.

Das feste glasige, nach längerer Belichtung erhaltene Produkt war ebenso geruchlos und spröde, wie das uns zur Verfügung stehende, nachweislich 28 Jahre alte Esterpräparat.

0,1854 g gaben 0,3937 g CO_2 und 0,1265 g H_2O.

Berechnet für $C_9H_{14}O_4$:		Gefunden:
C	58,07	57,91 %
H	7,53	7,63 „ .

Der Analyse zufolge hat außer der Polymerisation keine andere Veränderung, jedenfalls keine Oxydation stattgefunden.

Der Versuch, das Molekulargewicht des glasigen Esters in siedender Benzollösung zu bestimmen, mißlang, da auch bei hoher Konzentration keine Siedepunktserhöhung zu beobachten war. Sein Molekulargewicht ist also jedenfalls sehr hoch.

Beim Erhitzen unter 17 mm Druck bläht sich der glasige Ester gegen 50° unter teilweiser Verflüssigung auf; die Temperatur der Masse stieg stetig bis auf 360°, ohne daß sich die entwickelten Dämpfe, deren Temperatur 25° nicht überstieg, im Kühler kondensierten. Hiernach läßt sich das glasige Polymere gemäß den Beobachtungen von Anschütz, von

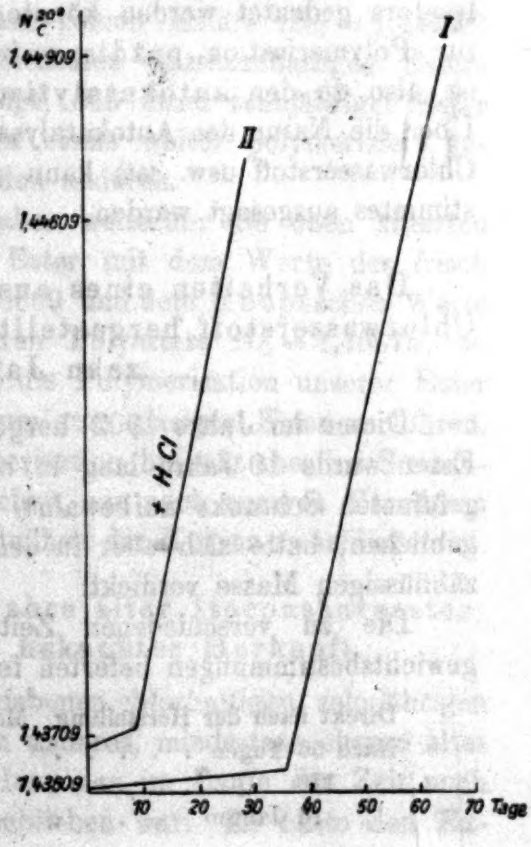
Fittig und Bock nicht ohne anderweitige Zersetzung depolymerisieren. Der Punkt seiner eventuellen Depolymerisation liegt wahrscheinlich oberhalb des Zersetzungspunktes.

Der aus Jodäthyl und itaconsaurem Silber hergestellte Ester in Gegenwart von Chlorwasserstoff.

Zwei, den eben beschriebenen analoge Versuche wurden vom Januar bis zum März 1912 mit einem Esterpräparat ausgeführt, in das zuvor einige Bläschen getrockneten Chlorwasserstoffes eingeleitet waren.

Nach	Dunkelversuch $N_C^{20°}$	Lichtversuch $N_C^{20°}$
0 Tagen	1,43690	1,43690
1 „	1,44690	1,43700
6 „	1,43690	1,43711
9 „	1,43690	1,42720
29 „	1,43690	1,44718
67 „	1,43690	nicht bestimmt

Wiederum war das Esterpräparat des Dunkelversuches dünnflüssig geblieben im Gegensatz zu dem belichteten, das nach 29 Tagen zähflüssig und nach 67 Tagen fest und glasig geworden war. Zur Veranschaulichung und zum besseren Vergleiche unserer bisherigen Versuchsergebnisse diene die nebenstehende Figur, in der auf der Abszisse die Zeiten und auf der Ordinate die Exponenten eingetragen sind.



Die Kurven der beiden Dunkelversuche fallen mit der Abszisse zusammen, da keine Änderung

der Exponenten erfolgte. Für die beiden Belichtungsversuche ergibt sich, daß der reine chlorfreie Ester (Kurve I) sich langsamer polymerisiert, als der mit Chlorwasserstoff versetzte Ester (Kurve II). So wird beispielsweise der Wert $N_C^{20°} = 1{,}44709$ beim Versuch I erst nach 60 Tagen, beim Chlorwasserstoffversuch II bereits nach 28 Tagen erreicht. Der Chlorwasserstoff oder ein Additionsprodukt aus Chlorwasserstoff und dem Ester sind positive Katalysatoren für den Polymerisationsprozeß.

Sehr bemerkenswert ist, daß die spontane Polymerisationsreaktion in beiden Versuchsreihen anfänglich langsamer verläuft, als in den späteren Stadien des Prozesses; eine wesentliche Beschleunigung wurde bei dem salzsäurehaltigen Ester nach 10 Tagen, beim salzsäurefreien erst nach 35 Tagen beobachtet. Wir haben hier also, wie bei der spontanen Polymerisation des Styrols, ein dem Massenwirkungsgesetz widersprechendes Phänomen, das vielleicht durch die Selbstbildung eines erst von bestimmter Konzentration ab wirkenden Katalysators gedeutet werden könnte. Der Ester muß quasi erst zur Polymerisation prädisponiert werden. Der Vorgang ist also zu den autokatalytischen Prozessen zu zählen. Über die Natur des Autokatalysators (der natürlich nicht der Chlorwasserstoff usw. ist) kann gegenwärtig noch nichts bestimmtes ausgesagt werden.

Das Verhalten eines aus Säure, Alkohol und Chlorwasserstoff hergestellten Esters im Laufe von zehn Jahren.

Dieser im Jahre 1902 hergestellte, schwach chlorhaltige Ester wurde 10 Jahre lang in einem dunklen, nur zeitweise geöffneten Schranke aufbewahrt. Er war vollkommen farblos geblieben, hatte sich aber in dem langen Zeitraume zu einer zähflüssigen Masse verdickt.

Die zu verschiedenen Zeiten ausgeführten Molekulargewichtsbestimmungen lieferten folgende Werte:

Direkt nach der Herstellung	Mol.-G. =	177 und 182.
Nach 56 Tagen	„	183 „ 192.
„ 170 „	„	199 „ 206.
„ 10 Jahren	„	392, 395 und 370.

Hiernach hatten sich die Anfangswerte, die sehr befriedigend auf das Monomere $C_9H_{14}O_4$ (Mol.-G. = 186) stimmen, im Laufe der Zeit verdoppelt. Gleichzeitig war der Exponent auf $N_C^{20°} = 1{,}45228$ gestiegen.

Dieses Resultat steht zunächst im Widerspruch mit den beiden obigen Dunkelversuchen, bei denen selbst in Gegenwart von Salzsäure keine Polymerisation erfolgt war. Überlegt man aber, daß unsere obigen Versuche sich nur auf den Zeitraum von wenigen Monaten beschränken, und daß Chlorwasserstoff oder ein chlorhaltiges Esteradditionsprodukt die Lichtpolymerisation stark beschleunigt, so ist sehr wohl denkbar, daß solche, unserem Ester beigemengten chlorhaltigen Fremdstoffe im Laufe von 10 Jahren, auch bei vorwiegender Dunkelheit und bei nur zeitweiligen kurzen Lichtanstößen (infolge des Öffnens des Schrankes), die weitergehende Polymerisation bewirkt haben können.

Der Exponent dieses alten Esters wird nicht ganz erreicht von den Exponenten der beiden vorher besprochenen Präparate, des 65 Tage lang belichteten reinen Esters ($N_C = 1{,}44928$) und des 29 Tage lang belichteten salzsäurehaltigen Esters ($N_C = 1{,}44718$). Hieraus folgt, daß unser zehnjähriger Ester doppelten Molekulargewichtes etwas weiter polymerisiert gewesen sein wird, als die beiden anderen.

Vergleicht man nun aber weiterhin die oben zitierten Werte unserer belichteten Ester mit dem Werte des frisch destillierten Esters $N_C = 1{,}43609$ und dem Knopsschen Werte des glasigen, hochmolekularen Polyesters $N_C = 1{,}48675$, so erkennt man, wie sehr weit die Polymerisation unserer Ester hätte fortschreiten müssen, um zum glasigen Ester zu führen. Diese weitere, höhere Polymerisation braucht aber bei Sonnenbestrahlung nur wenige Wochen, wie nach unseren Versuchen und insonderheit nach der Steilheit der Kurven zu schließen ist.

Ein mindestens zehn Jahre alter Itaconsäureester von nicht genau bekannter Herkunft.

Außer dem oben beschriebenen chlorhaltigen, zehnjährigen Esterpräparate war noch ein anderes, mindestens ebenso altes chlorfreies Präparat vorhanden, das im Laufe der Zeit noch dünnflüssiger als Glycerin geblieben war. Es hatte den Ex-

ponenten $N_C^{20°} = 1{,}44395$ und lieferte bei der Molekulargewichtsbestimmung in siedendem Benzol die Werte 190 und 189 (gegen 186 für den frischdestillierten monomeren Ester). Bei der Destillation unter 17 mm Druck in einem Ann. Chem. 391, 154 (1912) beschriebenen Apparate, bei dem am Thermometer *A* die Temperatur der siedenden Flüssigkeit, am Thermometer *B* die Temperatur des übergehenden Dampfes abgelesen werden konnte, wurde beobachtet

bei *A* anfangs 134°, bei *B* 113°,
bei *A* später 134°—147°, bei *B* 113°.

Das Destillat hatte den Exponenten $N_C^{20°} = 1{,}43599$, war also reiner Itaconsäureester, der in dem ursprünglichen Präparate (zufolge der Nähe der Temperaturen bei *A* und *B*) als solcher vorhanden gewesen und nicht etwa erst durch Depolymerisation aus einem etwaigen Polymeren entstanden war.

Vergleichen wir nun die Eigenschaften dieses dünnflüssigen und des im vorigen Abschnitte beschriebenen zähflüssigen Esterpräparates, so ergibt sich, daß das erstere trotz seines gleichen bzw. höheren Alters sehr wenig polymerisiert gewesen ist, daß also Itaconsäurepräparate sich unter gewissen Bedingungen jahrelang fast unverändert halten können. Jedenfalls darf man vermuten, daß dieses Esterpräparat nur wenig belichtet und nicht nach dem Chlorwasserstoffverfahren hergestellt worden ist.

Die eingangs erwähnten Beobachtungen von Anschütz an Estern verschiedener Herkunft stimmen im wesentlichen mit den unsrigen überein. Der Ausnahmefall, bei dem ein mit Salzsäure bereiteter Itaconsäureester bereits nach 19 Monaten in das hochmolekulare glasige Polymere verwandelt worden ist, dürfte wohl auf eine Mitwirkung des Lichtes zurückzuführen sein.

Über die Natur der Polymerisationsprodukte.

Die spontanen Zustandsänderungen des Itaconsäureesters haben bisher zu einem glasigen Produkte von sehr hohem Molekulargewichte oder zu zähflüssigen Produkten von erhöhtem (bis zu doppeltem) Molekulargewichte geführt. Liegen hier nun einheitliche Verbindungen vor?

Der glasige Ester, schwer löslich in Wasser, Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform, quillt in Berührung mit diesen

Flüssigkeiten, besonders beim Erwärmen, auf. Mit wenig siedendem monomeren Ester bildet der Polyester eine durchsichtige, sirupöse Flüssigkeit, die beim Erkalten nichts ausscheidet. Erst durch Fällung mit viel Alkohol entsteht eine Emulsion, die sich bei längerem Stehen zu einem Schleim zusammenballt. Dieser Schleim verdichtet sich aber wieder nach dem Abdekantieren der Mutterlauge und nach vollständigem Eintrocknen zu dem ursprünglichen glasigen Produkte mit dem ihm eigentümlichen muscheligen Bruch. Alle diese Erscheinungen sprechen dafür, daß der glasige Polyester $(C_9H_{14}O_4)_x$ ein zur Hauptsache einheitlicher Stoff von kolloidalen Eigenschaften ist. Wegen der Unkenntnis seines Molekulargewichtes kann natürlich an eine Konstitutionsbestimmung nicht gedacht werden. Der Polyester wird durch Chromsäure und Permanganat in Eisessiglösung bei Zimmertemperatur oxydiert, reagiert mit Brom, wenn auch langsamer wie der Monoester, und liefert bei der Verseifung mit Schwefelsäure oder alkoholischem Kali eine wasserlösliche, ungesättigte Säure. Hiernach scheint der Polyester doch noch die Eigenschaften einer ungesättigten Verbindung zu haben.

Die zähflüssigen Polymerisationsprodukte sind weniger einheitlich als der feste Polyester; sie sind nichts anderes, als Lösungen des glasigen Esters in flüssigem Monoester. Man kann aus solchen sirupösen Flüssigkeiten entweder den Polyester durch Fällung, oder andererseits den Monoester durch Destillation absondern.

Zusammenfassung.

Einer Zusammenfassung unserer Versuchsresultate wird zweckmäßig ein Vergleich mit dem Styrol und Metastyrol angegliedert.

Durch spontane Polymerisation bildet sich aus dem Itaconsäureester der Polyitaconsäureester, $(C_9H_{14}O_4)_x$, aus dem Styrol das Metastyrol, $(C_8H_8)_x$, zwei amorphe Verbindungen von unbekanntem, jedenfalls sehr hohem Molekulargewicht. Der Verlauf beider Polymerisationsreaktionen entspricht in den ersten Stadien nicht dem Massenwirkungsgesetze und hat daher autokatalytischen Charakter; der Temperaturkoeffizient ist gering. Beide Reaktionen werden durch Licht stark beschleunigt; die

des Esters außerdem noch durch Chlorwasserstoff oder durch ein Additionsprodukt aus beiden.

Die Eigenschaften der beiden Polymeren sind in vielen Beziehungen sehr ähnlich. Der Polyitaconsäureester ist geruch- und farblos, glasartig und brüchig; das Metastyrol auch geruch- und farblos, aber sonst bröckelig und pulverisierbar. Beide Polymeren lösen sich in mehreren Flüssigkeiten unter Quellungserscheinungen auf. Desgleichen bilden sie mit ihren Monomeren mehr oder weniger zähe Lösungen, aus denen die Polymeren durch Alkohol gefällt, und die Monomeren durch vorsichtiges Erwärmen abdestilliert werden können. Einheitliche niedermolekulare Zwischenprodukte der spontanen Polymerisationsreaktionen sind nicht bekannt.

Während insoweit große Übereinstimmung zwischen beiden Polymeren besteht, zeigen sie doch einige bemerkenswerte Unterschiede. Das Metastyrol hat gesättigten, der Polyester anscheinend ungesättigten Charakter. Das Metastyrol ist durch Erhitzen restlos zu monomerem Styrol depolymerisierbar; der Polyester ist nicht depolymerisierbar, sondern liefert beim Erhitzen sehr leicht flüchtige Produkte unbekannter Zusammensetzung.

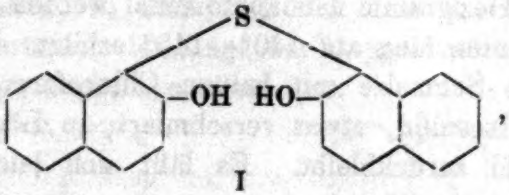
Über β-Naphtolsulfid und Iso-β-naphtolsulfid;

von

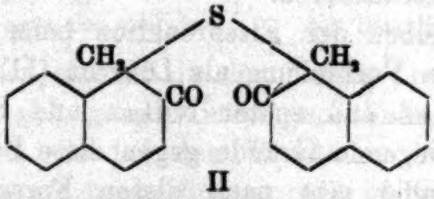
O. Hinsberg.

(I. Abhandlung.)

Im Jahre 1894 stellte Henriques in einer bemerkenswerten Abhandlung[1]) fest, daß das β-Naphtolsulfid vom Schmp. 216° (I)



I



II

durch alkalische Oxydation in einen um 2 H-Atome ärmeren chinonähnlichen Körper übergeht, welcher beim Behandeln mit Zink und Eisessig in ein isomeres, aber sehr wahrscheinlich strukturidentisches β-Naphtolsulfid (Iso-β-naphtolsulfid) vom Schmp. 152° übergeführt wird.

Es liegt also anscheinend ein Fall von Schwefelisomerie vor. Da mich diese Art von Isomerie seit einer Reihe von Jahren interessiert, habe ich das Studium der beiden Verbindungen, namentlich bezüglich ihres Verhaltens gegen Hydroperoxyd, begonnen. Die ersten Resultate werden im folgenden mitgeteilt.

Die beiden β-Naphtolsulfide.

Das β-Naphtolsulfid (Schmp. 216°)[2]) gibt mit Eisenchlorid in alkoholischer Lösung eine blaue Färbung, verhält sich also

[1]) Ber. 27, 2993 (1894).

[2]) Henriques gibt den Schmp. 211° an.

ähnlich wie das 2-naphtol-1-sulfonsaure Natron. Beide Verbindungen enthalten den Schwefel offenbar in gleicher Weise gebunden. Dagegen gibt Isonaphtolsulfid, darin dem β-Naphtol selbst gleichend, mit Eisenchlorid in verdünnter alkoholischer Lösung keine deutliche Farbenreaktion. Iso-β-naphtolsulfid wird nach Henriques durch Alkalilauge glatt in die normale Verbindung übergeführt. Die Umwandlung läßt sich noch leichter durch bloßes Erwärmen des Isosulfids auf 140° bewirken; sie ist bei dieser Temperatur, wenigstens bei kurzer Dauer des Erwärmens, aber nicht vollständig, wie folgender Versuch beweist.

Einige Dezigramm Isonaphtolsulfid werden im Tiegelchen etwa 10 Minuten lang auf 140°—145° erhitzt. Übergießt man hiernach die Schmelze mit kaltem Chloroform, so geht unverändertes Isosulfid, etwas verschmiert, in Lösung, während β-Naptolsulfid zurückbleibt. Es läßt sich leicht durch den Schmelzpunkt identifizieren.

Das Ausbleiben der Eisenreaktion beim Isonaphtolsulfid legt es nahe, die Verbindung als Diketon (II) zu formulieren. Aber Henriques und später Nolan und Smiles[1]) haben bereits schwerwiegende Gründe gegen diese Formel angeführt.

Isonaphtolsulfid gibt nach diesen Forschern beim Behandeln mit Essigsäureanhydrid und Camphersulfonsäure eine amorphe Diacetylverbindung vom Schmp. 75°. Dieselbe läßt sich nach meinen Beobachtungen noch einfacher herstellen, wenn man Isosulfid mit Chinolin und Essigsäureanhydrid stehen läßt. Beide Darstellungsmethoden haben bisher immer zu O-Acetylverbindungen — nie zu C-Acetylverbindungen — geführt, so daß die Bildung eines echten Phenolacetats auch in diesem Falle sehr wahrscheinlich erscheint.

Dann ist es Henriques gelungen, ein gelbes Bleisalz des Isosulfids herzustellen; ich kann hinzufügen, daß es gegen starke Essigsäure beständig ist, während das farblose Bleisalz des Sulfids von Essigsäure zerlegt wird.[2])

---

[1]) Soc. 103, 346 (1913).

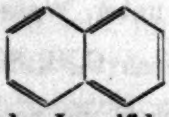
[2]) Auch andere Metallsalze des Isosulfids sind leicht darstellbar, wenn man seine alkoholische Lösung mit Natriumacetat und einem löslichen Metallsalz versetzt. So wurden das Cu-, Zn- und Ag-Salz als schwerlösliche Niederschläge erhalten.

Nolan und Smiles[1]) haben außerdem das Vorhandensein zweier Hydroxylgruppen im Isosulfid nach der Methode von Hibbert und Sudborough durch Behandeln mit Magnesiummethyljodid nachgewiesen.

Schließlich habe ich festgestellt, daß Isonaphtolsulfid beim Erwärmen mit 2 Mol.-Gew. Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung zwar in Reaktion tritt, daß dabei aber keine Verbindung resultiert, welche als ein Dihydrazon des Isosulfids gedeutet werden könnte. Nach alle diesem enthält Isonaphtolsulfid zwei Phenolhydroxylgruppen.

Will man die Strukturidentität der beiden Naphtolsulfide durchaus umgehen, so muß man sich dazu entschließen, sie von zwei — bezüglich der Lage der Doppelbindungen — verschiedenen Naphtalinkernen abzuleiten:

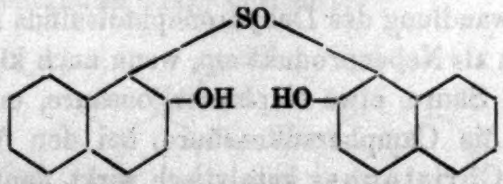
Naphtalinkern des Sulfids



des Isosulfids.

Man ist aber alsdann in der Verlegenheit, angeben zu müssen, warum sich gerade in diesem Falle eine Isomerieerscheinung zeigt, die bei den Tausenden bisher bekannter Naphtalinderivate nie beobachtet worden ist und wird schließlich doch bekennen müssen, daß Naphtolsulfid und Isonaphtolsulfid sehr wahrscheinlich strukturidentisch sind.

β-Naphtolsulfoxyd,



10 g β-Naphtolsulfid werden fein gepulvert mit 50—70 ccm Eisessig und 3,7 g H_2O_2 (30prozent.) übergossen. Man läßt die Mischung etwa 20 Tage lang unter öfterem Umschütteln bei 30° stehen, fällt den in Lösung gegangenen Anteil des Sulfoxyds mit Wasser aus, filtriert und krystallisiert den Rückstand nach dem Trocknen aus Alkohol um. Das so gewonnene Präparat enthält gewöhnlich noch etwas unverändertes Sulfid

[1]) Soc. 103, 346 (1913).

und schmilzt deshalb zu hoch; es wird durch Umkrystallisieren aus Essigester davon befreit.

Man erhält das Sulfoxyd schließlich in farblosen Prismen, welche bei 162° unter Dunkelfärbung und Zersetzung schmelzen. Die Verbindung ist mäßig löslich in Alkohol, Eisessig und Essigäther, kaum löslich in Wasser. Von konz. Salzsäure wird sie auch in der Wärme nicht aufgelöst, hat also höchstens schwach basische Eigenschaften. Konz. Schwefelsäure ruft eine grüne, Eisenchlorid in verdünnter alkoholischer Lösung eine violette Färbung hervor.

Kocht man das Sulfoxyd kurze Zeit mit Essigsäureanhydrid, so entsteht eine rote Lösung, aus welcher sich in der üblichen Weise Dehydronaphtylsulfid, neben kleinen Mengen einer farblosen Verbindung, isolieren läßt. Die Einwirkung ist also im wesentlichen unter Wasseraustritt verlaufen:

$$C_{20}H_{14}SO_3 = C_{20}H_{12}SO_2 + H_2O.$$

Erhitzt man die rote Lösung weiter (etwa $^1/_4$ Stunde lang) zum Sieden, so geht ihre Färbung in Hellbraun über und sie enthält nun das von Smiles und Christopher[1]) durch Erwärmen des Dehydronaphtolsulfids mit Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von Camphersulfonsäure dargestellte Acetoxynaphtothioxin, $C_{10}H_6\begin{smallmatrix}S\\O\end{smallmatrix}C_{10}H_5{-}O.COCH_3$ (Schmp. 199°—200° nach Smiles und Christopher. Gefunden 200°).

Es muß angenommen werden, daß bei der von mir beobachteten Umwandlung des Dehydronaphtolsulfids in das Naphtothioxinderivat als Nebenprodukt ein, wenn auch kleines Quantum einer starken Säure, etwa Naphtolsulfonsäure, entsteht, welche ähnlich wie die Camphersulfonsäure bei den Versuchen von Smiles und Christopher katalytisch wirkt, denn reines Essigsäureanhydrid verändert den roten Dehydrokörper auch beim längeren Kochen nicht.

Recht eigenartig ist das Verhalten des Sulfoxyds gegen Alkali, wie folgender Versuch zeigt: 5 g Sulfoxyd werden in 5—10 prozent. Natronlauge aufgelöst, worauf man die Lösung 10 Minuten lang zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen

[1]) Soc. 101, 716.

übersättigt man mit Salzsäure, wobei sich reichliche Mengen von SO_2 entwickeln und krystallisiert den sich abscheidenden Niederschlag aus verdünntem Alkohol um. Die erste geringfügige Abscheidung besteht aus β-Naphtolsulfid vom Schmp. 216°, welches wohl in dem verwandten Präparat von vornherein enthalten war; die weiteren Krystallisationen bestehen lediglich aus β-Naphtol. Die Umsetzung ist also nach der Gleichung:

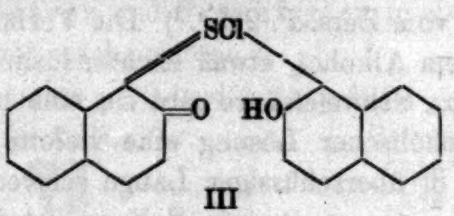
$$(C_{10}H_6OH)_2SO + H_2O = 2C_{10}H_7OH + SO_2$$

verlaufen. In sehr einfacher Weise läßt sich dieser Reaktionsverlauf wie folgt demonstrieren:

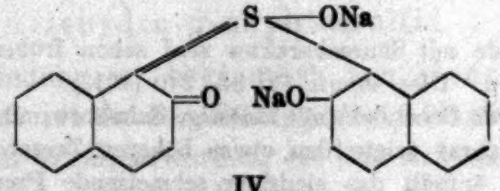
Man löst etwas Sulfoxyd in verdünnter kalter Natronlauge auf; einen Teil dieser Lösung versetzt man direkt, den Rest nach dem Aufkochen mit Ferricyankalium. Im ersten Falle entsteht eine gelbrote, von Sulfoxyd herrührende, im zweiten Falle eine dunkelbraune Fällung, welche durch Oxydation des in der alkalischen Flüssigkeit enthaltenen β-Naphtols entstanden ist.

Ganz ähnlich verläuft die Zersetzung des Sulfoxyds, wenn man es, in Eisessig gelöst und unter Zusatz von konz. Salzsäure, etwa $^1/_2$ Stunde lang auf dem Wasserbade erwärmt. Als Reaktionsprodukte konnten auch hier wenig Sulfid, β-Naphtol und schweflige Säure nachgewiesen werden.

Die HCl–Eisessiglösung färbt sich während der Reaktion vorübergehend schwach gelbrot; ich halte es nicht für ausgeschlossen, daß die Färbung von einem labilen Zwischenprodukt von Farbstoffcharakter (III) herrührt:



III



IV

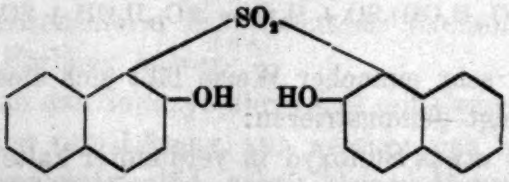
und daß auch die enorme Reaktionsfähigkeit des Sulfoxyds

mit Alkali mit seiner Fähigkeit, labile Alkalisalze von der Form IV zu bilden, zusammenhängt.[1])

0,1988 g gaben 0,5253 g CO_2 und 0,0762 g H_2O.

Berechnet für $C_{20}H_{14}SO_3$:		Gefunden:
C	71,85	72,06 %
H	4,18	4,26 „ .

β-Naphtolsulfon,



Die Herstellung des Sulfons verläuft ziemlich glatt, wenn man die Oxydation des Sulfids mit Hydroperoxyd bei Gegenwart von Eisessig in der Wärme vornimmt.

10 g fein gepulvertes β-Naphtolsulfid werden mit 100 ccm Eisessig und 10 g H_2O_2 (30prozent.) übergossen, worauf man die Mischung unter öfterem Umschütteln etwa eine Stunde lang auf dem Wasserbade erwärmt. Man läßt nun erkalten, filtriert den pulverigen Niederschlag von der überstehenden roten Flüssigkeit und krystallisiert aus Eisessig um. Will man das lästige Umkrystallisieren vermeiden, so behandelt man den Niederschlag nochmals mit Eisessig und wenig H_2O_2 in der Wärme, wobei noch vorhandenes Sulfoxyd oder Sulfid vollständig zu Sulfon oxydiert werden. Ausbeute 7 g aus 10 g Sulfid.

β-Naphtolsulfon krystallisiert aus Eisessig in gut ausgebildeten Prismen vom Zers.-P. 225°.[2]) Die Verbindung ist schwer löslich in heißem Alkohol, etwas leichter löslich in heißem Eisessig. Mit konz. Schwefelsäure gibt sie eine blaue, mit Eisenchlorid in alkoholischer Lösung eine violette Färbung. Das Natronsalz ist in überschüssiger Lauge schwer löslich.

In schroffem Gegensatz zum Sulfoxyd ist das Sulfon außer-

---

[1]) Sulfoxyde mit Säurecharakter sind schon früher von mir nachgewiesen worden. Dies. Journ. [2] 85, 340 (1912).

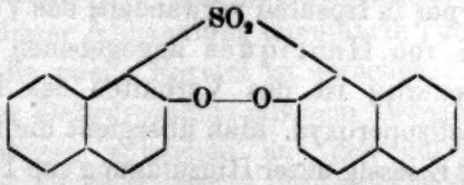
[2]) Ein durch Behandeln mit Eisessig, Salzsäure und wenig Zinkstaub gereinigtes Präparat zeigte den etwas höheren Zersetzungspunkt 233°. Wahrscheinlich enthält das niedriger schmelzende Produkt sehr kleine Mengen von Sulfoxyd, welche durch Umkrystallisieren schwer zu entfernen sind.

ordentlich beständig; es läßt sich stundenlang mit starker Natronlauge, sowie mit Eisessig–Salzsäure kochen, ohne Veränderung zu erleiden. Auch beim Kochen mit Zinkstaub, Eisessig und HCl wird es nicht verändert.

0,1054 g gaben 0,2672 g CO_2 und 0,0402 g H_2O.

Berechnet für $C_{20}H_{14}SO_4$:		Gefunden:
C	68,58	69,11 %
H	4,00	4,23 „ .

Dehydro-β-naphtolsulfon,



Versetzt man eine alkalische Lösung des Sulfons mit Ferricyankalium und erwärmt gelinde, so scheidet sich ein flockiger, gelber Niederschlag ab, der sich durch Krystallisation aus Chloroform in gelbliche Kryställchen vom Schmp. 244° verwandelt.

Die neue Verbindung ist löslich in Chloroform, Alkohol und Eisessig. Beim Erwärmen mit Alkalilauge oder Mineralsäuren wird sie nicht verändert.

Die Verbindung ist nach den Resultaten der Analyse durch Wegnahme von zwei H-Atomen aus dem Sulfon entstanden. Da sie — wie schon erwähnt — in Alkali unlöslich ist, kommt ihr ohne Zweifel die oben angeführte Formel eines Peroxyds zu. Daß dergleichen Verbindungen existenzfähig sind, haben neuerdings Pummerer und Frankfurter in einer bemerkenswerten Abhandlung nachgewiesen.[1])

0,101 g gaben 0,2539 g CO_2 und 0,0342 g H_2O.

Berechnet für $C_{20}H_{12}SO_4$:		Gefunden:
C	68,96	68,56 %
H	3,45	3,76 „ .

Dehydro-β-naphtolsulfid.

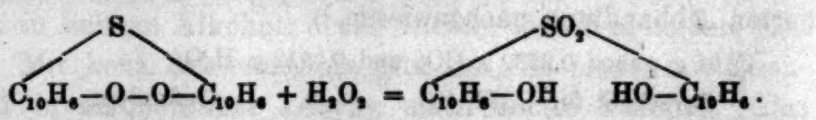
Die Verbindung ist bekanntlich von Henriques durch Behandeln einer alkalischen Lösung des β-Naphtolsulfids mit Ferricyankalium erhalten worden; sie läßt sich aber auch durch Oxydation in saurer Lösung herstellen.

[1]) Ber. 47, 1472 (1914).

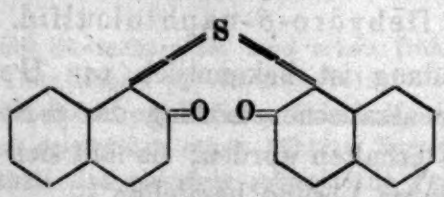
2 g β-Naphtolsulfid werden in heißem Eisessig gelöst, mit 0,7 g Kaliumbichromat versetzt. Man erwärmt etwa $^1/_4$ Stunde lang auf dem Wasserbade, fügt dann verdünnte Schwefelsäure hinzu und läßt erkalten. Hierbei scheidet sich zunächst unverändertes Sulfid ab; die überstehende Flüssigkeit gibt mit Wasser eine rötliche Fällung, welche sich beim Umkrystallisieren aus Eisessig in die roten Krystalle des Dehydrokörpers verwandelt. Die Reaktion verläuft nicht glatt und mit unbefriedigender Ausbeute. Beim Stehenlassen mit konz. JH wird der Dehydrokörper in Isosulfid verwandelt; das Verfahren besitzt gegenüber dem von Henriques angegebenen keinen Vorteil.

Recht eigenartig ist das Verhalten des Dehydrokörpers gegen Wasserstoffsuperoxyd. Man übergießt die feinpulverisierte Verbindung mit Eisessig unter Hinzufügung von $1^1/_2$–2 Mol.-Gew. Hydroperoxyd (30proz.) und läßt die Mischung 2—3 Wochen lang bei Zimmertemperatur stehen. Aus der gelb gefärbten, farblose und hellgelbe Krystalle enthaltenden Lösung werden die Reaktionsprodukte durch Zusatz von Wasser vollständig ausgefällt und nach dem Abfiltrieren mit verdünnter Natronlauge behandelt. Hierbei geht fast alles in Lösung; im Rückstand bleiben wenig gelb gefärbte Krystalle vom ungefähren Schmp. 240°. Das aus der alkalischen Flüssigkeit durch Zusatz von Salzsäure ausgefällte Hauptprodukt der Reaktion zeigt nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig den Zers.-P. 225° und die sonstigen Eigenschaften des β-Naphtolsulfons.[1])

Die Umsetzung mit H_2O_2 verläuft demnach in der Wärme wesentlich nach der einfachen Gleichung:

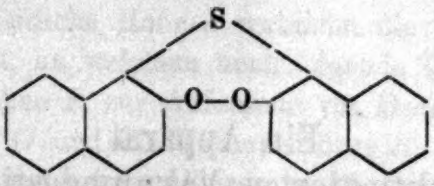


Henriques schwankt bezüglich des Dehydrokörpers zwischen den beiden Formulierungen:



[1]) Bei einem zweiten Versuch wurde, neben leicht löslichen Produkten, nur Sulfon erhalten. Ausbeute 0,8 g aus 3 g Dehydrosulfid.

und



,

von denen man die erste als Thiochinon-, die zweite als Peroxydformulierung bezeichnen kann. Für die erstere spricht die Fähigkeit des Dehydronaphtolsulfids, mit Phenylhydrazin zu einer braungefärbten, übrigens noch nicht genügend untersuchten Verbindung (Dihydrazon?) zusammenzutreten.

Einige in dieser Abhandlung angeführte Tatsachen scheinen nun mehr für die zweite Formel zu sprechen. Da ist zunächst die Analogie des Dehydrosulfids mit dem Dehydronaphtolsulfon; beide Verbindungen entstehen aus den entsprechenden Diphenolen in der gleichen Weise durch Oxydation mit Ferricyankalium und sollten demnach auch analog konstituiert sein. Da nun das Dehydrosulfon unzweifelhaft als Peroxyd aufgefaßt werden muß, gewinnt diese Auffassung auch für das Sulfid an Wahrscheinlichkeit.

Zweitens scheint der oben erwähnte Übergang des Dehydrosulfids in Sulfon bei der Einwirkung von H_2O_2 besser mit der Peroxydformel der ersteren Verbindung vereinbar zu sein. Nimmt man hinzu, daß die Chinonformel mit ihren vier an C gebundenen S-Valenzen etwas gezwungenes hat, so wird man nicht zögern, der Peroxydformel den Vorzug zu geben. Die rote Farbe des Dehydrokörpers stände dann in Zusammenhang mit ihrem stark ungesättigten Charakter, da die Bindung der Sauerstoffatome in derartigen Arylperoxyden [1]) eine sehr lockere ist.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Freiburg i/B.

---

[1]) Pummerer u. Frankfurter, a. a. O.

Ein Apparat zur fraktionierten Vakuumdestillation;

von

A. Heiduschka und E. Rheinberger.

[Mitteilung aus dem Laboratorium für angewandte Chemie der Universität München.]

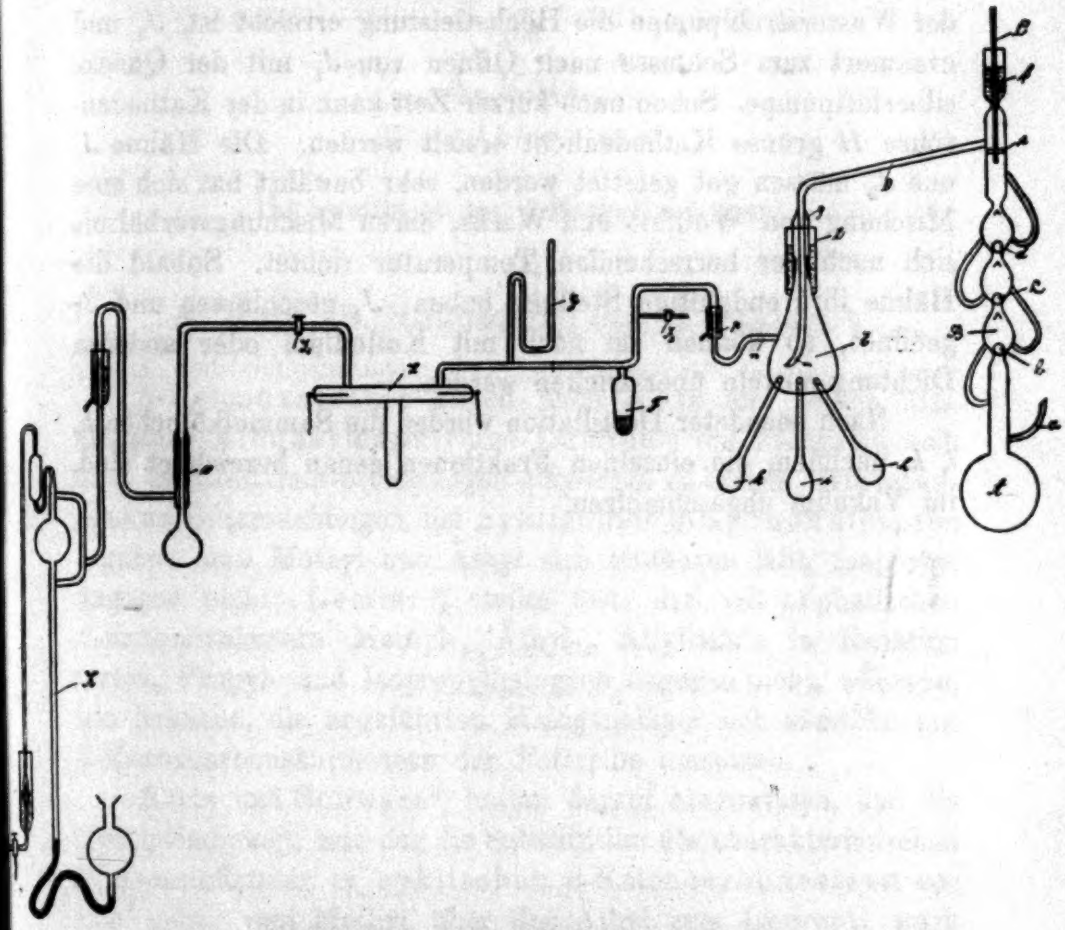
Anläßlich von Untersuchungen[1]) über Fettsäuren haben wir den im folgenden abgebildeten Apparat[2]) mit großem Vorteil angewendet. Er gestattet eine ununterbrochene fraktionierte Destillation bei einem Druck von weniger als $^1/_{1000}$ mm.

An diesem Apparat sind folgende, durch Glasröhren vereinigte Teile zu unterscheiden. Der Destillationskolben *A*, der ein seitliches Einfüllrohr *a* besitzt, und an den der Aufsatz *B* angeschmolzen ist; *b*, *c*, *d* sind hohle Glaskugeln. Als zweckmäßig hat sich ferner das Anbringen einer ringförmigen Rinne *e* unterhalb des Ausflußrohres erwiesen, um die sich oben kondensierende Flüssigkeit leichter zum Ausfluß zu bringen. Durch die Quecksilberdichtung *f* führt das Thermometer *C*. Das Abflußrohr *D* mit dem helmartigen Ansatz *g* stellt die Verbindung mit der Vorlage *E* her. Diese besteht im wesentlichen aus einem Erlenmeyerkolben, an welchem unten mehrere Glaskölbchen mit ziemlich langem Hals (in der Skizze als *h*, *i*, *k* bezeichnet) angeblasen sind. Oben hat der Kolben die becherförmige Ausbuchtung *l*, in deren Mitte sich der Ansatz für den aufgeschliffenen Hahn *g* erhebt und der zur Aufnahme des abschließenden Quecksilbers dient. Das Abflußrohr, welches bei *m* noch ein Loch besitzt, ist unten so gebogen, daß das Destillat bequem in die Sammelkölbchen fließen kann. Diese Vorlage hat den großen Vorteil, daß die fraktionierte Destillation ohne wesentliche Unterbrechung durch eine einfache Drehung des Kolbens *A* um *g* durchzuführen ist, so daß das Abflußrohr über eins der Glaskölbchen *h*, *i*, *k* zu stehen

[1]) E. Rheinberger, Dissertation München 1911.

[2]) Vgl. auch Krafft, Ber. 37, 95.

kommt. Das seitliche Rohr *n* verbindet die Vorlage mit dem übrigen Apparat, an welchem noch folgende Teile zu erwähnen sind: das Kölbchen *F*, zur Aufnahme von Holzkohle bestimmt; das Manometer *G* und die Kathodenröhre *H*, um jederzeit die Größe des Vakuums kontrollieren zu können; und die beiden Hähne J_1 J_2. Diese aneinander gereihten Teile des Gesamt-



Skizze des Vakuumdestillationsapparates.

apparates sind sowohl mit der Vorlage *E*, wie mit der Quecksilberluftpumpe *K* unter Quecksilberverschluß bei *o* und *p* verbunden.

Eine Destillation gestaltet sich nun folgendermaßen: Zunächst wird die zu destillierende Substanz mit einigen Siedesteinchen durch das Einfüllrohr *a* in den Destillationskolben *A* gebracht, worauf man das Rohr zuschmilzt. Hierauf wird der

ganze Apparat durch eine an J_2 angeschlossene Wasserstrahlpumpe evakuiert. Nun wird J_1 geschlossen und durch J_2 trockene Kohlensäure in den Apparat eingelassen, welche man dann wieder absaugt. Diese Operation des Evakuierens und Füllens mit Kohlensäure wiederholt man zwei- bis dreimal. Inzwischen hat man das Kölbchen *F* und die Kathodenröhre *H* durch eine Kältemischung abgekühlt, verschließt, sobald mit der Wasserstrahlpumpe die Höchstleistung erreicht ist, J_2 und evakuiert zum Schlusse nach Öffnen von J_1 mit der Quecksilberluftpumpe. Schon nach kurzer Zeit kann in der Kathodenröhre *H* grünes Kathodenlicht erzielt werden. Die Hähne J_1 und J_2 müssen gut gefettet werden, sehr bewährt hat sich eine Mischung von Wollfett und Wachs, deren Mischungsverhältnis sich nach der herrschenden Temperatur richtet. Sobald die Hähne ihre endgültige Stellung haben, J_2 geschlossen und J_1 geöffnet, so können sie noch mit Kollodium oder anderen Dichtungsmitteln überstrichen werden.

Nach beendeter Destillation wurden die Sammelkölbchen *h*, *i*, *k*, nachdem die einzelnen Fraktionen genau bezeichnet sind, im Vakuum abgeschmolzen.

Alkyl-, Oximino-, Aminoderivate und Diketone der Cyklohexanreihe;

von

A. Kötz.

(Erste Abhandlung.)

Abkömmlinge des β-Methylhexanons;

von

A. Kötz, E. Nußbaum[1]) **und E. Takens.**[2])

β-Ketonoxalester zeigen nach Kötz und seinen Mitarbeitern Blendermann[3]) und Lemien[4]) die Fähigkeit, sich über ihre Natriumverbindungen alkylieren zu lassen. Blendermanns Untersuchungen bei cyklischen β-Ketonoxalestern ergaben, daß Methyl und Äthyl sich einführen läßt, Isopropyl dagegen nicht; Lemien[4]) stellte fest, daß mit aliphatischen β-Ketonoxalestern Methyl-, Äthyl-, Allylhalide in Reaktion treten, Propyl- und Isopropylhalogene dagegen nicht, während, wie bekannt, die angeführten Halogenalkyle sich sämtlich mit β-Ketoncarbonsäureestern der Fettreihe umsetzen.

Kötz und Schwarz[5]) hatten darauf hingewiesen, daß die Geschwindigkeit, mit der die Substitution des charakteristischen Wasserstoffatoms in cyklischen β-Ketoncarbonestern vor sich geht, vom Methyl über das Äthyl zum Isopropyl stark abnimmt. Um das Verhalten der Carbonester mit dem der Oxalester vergleichen zu können, wurde der Natrium-β-methyl-

---

[1]) Diss. Göttingen 1914.

[2]) Diss. Göttingen 1910.

[3]) Dies. Journ. [2] 88, 257 (1913); Dissertation Göttingen 1913; Patent 266520 (27. 4. 1913).

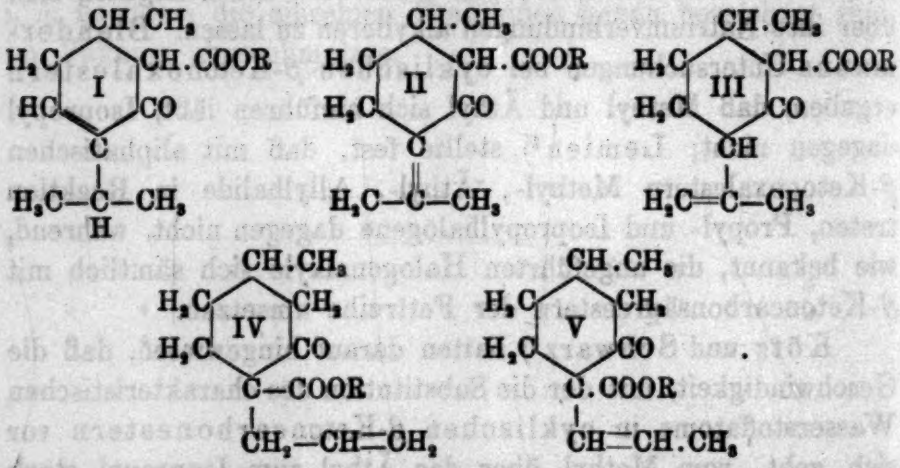
[4]) Privatmitteilung.

[5]) Diss. Göttingen 1908.

cyklohexanoncarbonester der Einwirkung von Allyljodid und Propyljodid unterworfen. Von den drei Alkylhalogeniden mit drei Kohlenstoffatomen zeigt die ungesättigte Verbindung die größte Reaktionsfähigkeit, während die mit normaler gesättigter Kette am schwersten zur Umsetzung zu bringen ist.

Der Carbonester ist einer Alkylierung leichter zugängig als der entsprechende Oxalester, wofür auch die Untersuchungen von Wallach[1]) und Augspurger[2]) sprechen, die mit der Allyl-, aber nicht mehr mit der n-Propylgruppe eine Substitution im β-Methylcyklohexanonoxalester erreichten.

Der Methyl-1-allyl-4-cyklohexanon-3-carbonester-4 (IV) tritt zu den drei Typen mit cyklischer, semicyklischer und extracyklischer Doppelbindung, wie sie für Ester des Menthenons (I), Pulegons (II) und Isopulegons (III) in Betracht kommen, als vierter Typus mit extracyklischer Doppelbindung und unverzweigter Seitenkette, von dem aus vielleicht die Bildung des fünften Typus, des Methyl-1-propenyl-4-cyklohexanon-3-carbonester-4 (V), gelingen könnte:



Der Methyl-1-allyl-4-cyklohexanon-3-carbonester-4 konnte leicht nach Skita zum Methyl-1-propyl-4-cyklohexanon-3-carbonester-4 reduziert werden, der identisch ist mit dem durch direkte Propylierung gewonnenen.

Bei der Ketonspaltung der Methyl-1-alkyl-4-cyklohexanon-3-carbonester-4 stellte sich heraus, daß der Methyl-

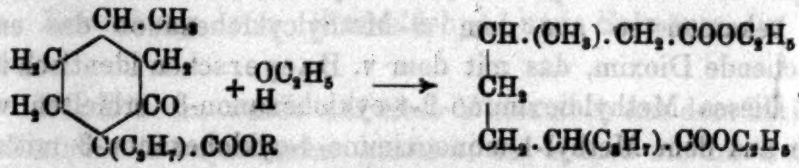
[1]) Terpene und Campher 1914, S. 448.

[2]) Diss. Göttingen 1913.

4-ester am leichtesten, der Äthyl-4-ester etwas schwerer und von den Alkyl-4-estern mit drei Kohlenstoffatomen der Allylester am leichtesten, der n-Propylester am schwersten gespalten wird; es liegt demnach dieselbe Gesetzmäßigkeit wie bei der Einführung der verschiedenen Alkylreste in den Methyl-1-cyklohexanon-3-carbonester-4 vor.

Das Methyl-1-allyl-4-cyklohexanon-3 ist auf anderem Wege bereits dargestellt worden. Haller[1]) hat es aus der Natriumverbindung des Methyl-1-cyklohexanons-3, die er mittels Natriumamid gewann, und Allyljodid erhalten. Wallach[2]) und Augspurger[3]) stellten es aus dem Methyl-1-allyl-4-cyklohexanon-3-oxalester-4 durch Ketonspaltung dar und reduzierten es nach Skita zu dem Methyl-1-propyl-4-cyklohexanon-3.[2]) Wir erhielten es aus dem Methyl-1-propyl-4-cyklohexanon-3-carbonester-4.

Bei der Alkoholyse des Methyl-1-allyl-4-cyklohexanon-3-carbonesters-4 und des entsprechenden Propylesters kamen wir zu dem Methyl-2-allyl-5- und dem Methyl-2-propyl-5-pimelinsäureester:



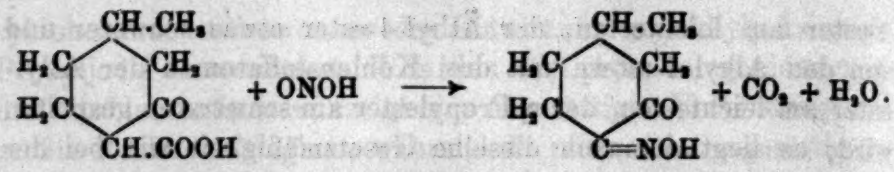
Die Säure der ersteren kann als die Carboxylverbindung des höheren Homologen der Citronellsäure, $CH_2:C(CH_3).(CH_2)_3.CH(CH_3).CH_2.COOH$, bezw. der von Wallach[4]) aus dem Menthonitril gefundenen Menthonensäure, $(CH_3)_2C:CH.(CH_2)_2.CH(CH_3).CH_2.COOH$, angesprochen werden.

Oximino- und Aminoketone.

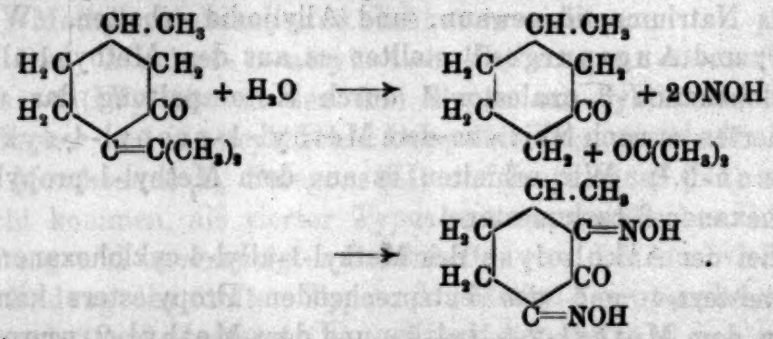
Aus Methyl-1-cyklohexanon-3-carbonsäure-4 und salpetriger Säure gelang uns die Bildung des Methyl-1-monooximino-4-cyklohexanons-3 vom Schmp. 158°—159°:

---

[1]) Chem. Centr. 1905, I, S. 605.
[2]) Terpene und Campher 1914, S. 448.
[3]) A. a. O.
[4]) Terpene und Campher 1914, S. 382.



v. Baeyer[1]) hatte festgestellt, daß bei der Nitrosierung von Pulegon als Nebenprodukt ein Dioxim erhalten wird, das durch Hydrolyse des Pulegons nach Wallach in Aceton und β-Methylcyklohexanon und Nitrosierung dieses Ketons entsteht, das Methyl-1-dioximino-2-4-cyklohexanon-3:

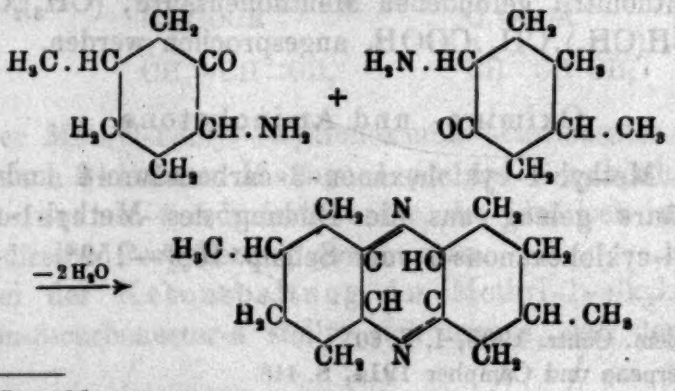


Borsche[2]) erhielt beim Behandeln von Cyklohexanon mit Amylnitrit und Acetylchlorid das Cyklohexanon-2-dioxim-1-3; wir bekamen so aus dem β-Methylcyklohexanon das entsprechende Dioxim, das mit dem v. Baeyerschen identisch ist.

Dieses Methyldioximino-2-4-cyklohexanon-3 erhielten wir auch aus dem Methyl-1-monooximino-4-cyklohexanon-3 mittels Amylmitrit und Acetylchlorid.

Aus dem Methyloximinohexanon stellten wir ferner dar:

1. Das Methyl-1-amino-4-cyklohexanon-3, das a) sich zu einer Pyrazinbase kondensieren läßt:



[1]) Ber. 29, 1079 (1896).

[2]) Wallach, Festschrift S. 301 (1909).

und b) mittels salpetriger Säure in das Methyl-1-cyklohexanon-3-ol-4[1]) übergeht.

2. Das Methyl-1-dioximino-3-4-cyklohexan, dessen Reduktionsprodukt das Methyl-1-diamino-3-4-cyklohexan ist.

3. Das Methyl-1-diketo-3-4-hexamethylenosazon, das Kötz und Sauer[2]) aus dem — durch Einwirkung von Diazobenzolhydrat auf Methyl-1-cyklohexanon-3-carbonsäure-4 erhaltenen — Methyl-1-cyklohexanon-3-hydrazon-4 und Phenylhydrazin bekamen.

Das Methyl-1-dioximino-2-4-cyklohexanon-3 wurde zu dem Methyl-1-diamino-2-4-cyklohexanon-3 reduziert.

Diketon.

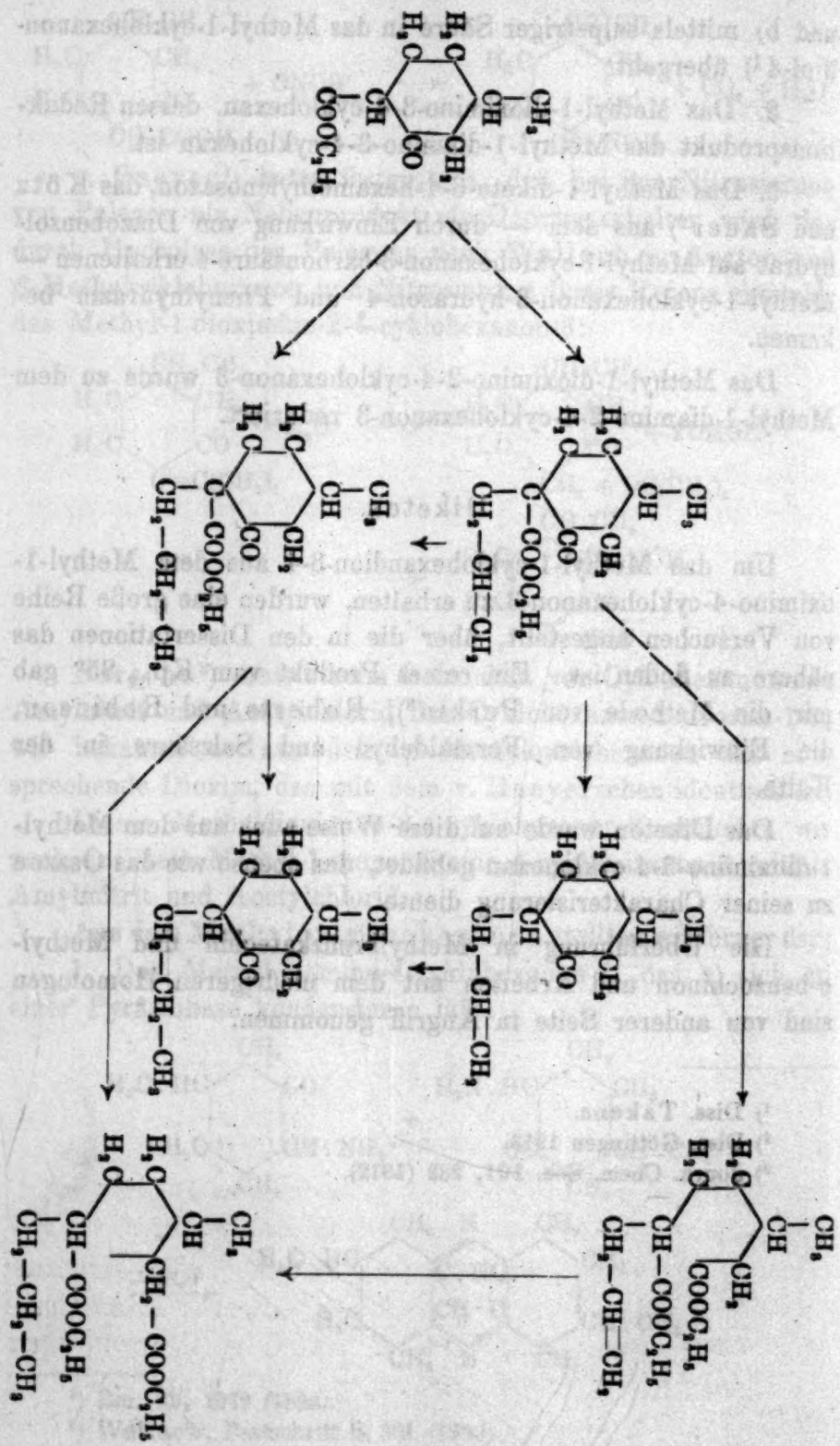
Um das Methyl-1-cyklohexandion-3-4 aus dem Methyl-1-oximino-4-cyklohexanon-3 zu erhalten, wurden eine große Reihe von Versuchen angestellt, über die in den Dissertationen das nähere zu finden ist. Ein reines Produkt vom $Kp._{12}$ 85° gab mir die Methode von Perkin[3]), Roberts und Robinson, die Einwirkung von Formaldehyd und Salzsäure in der Kälte.

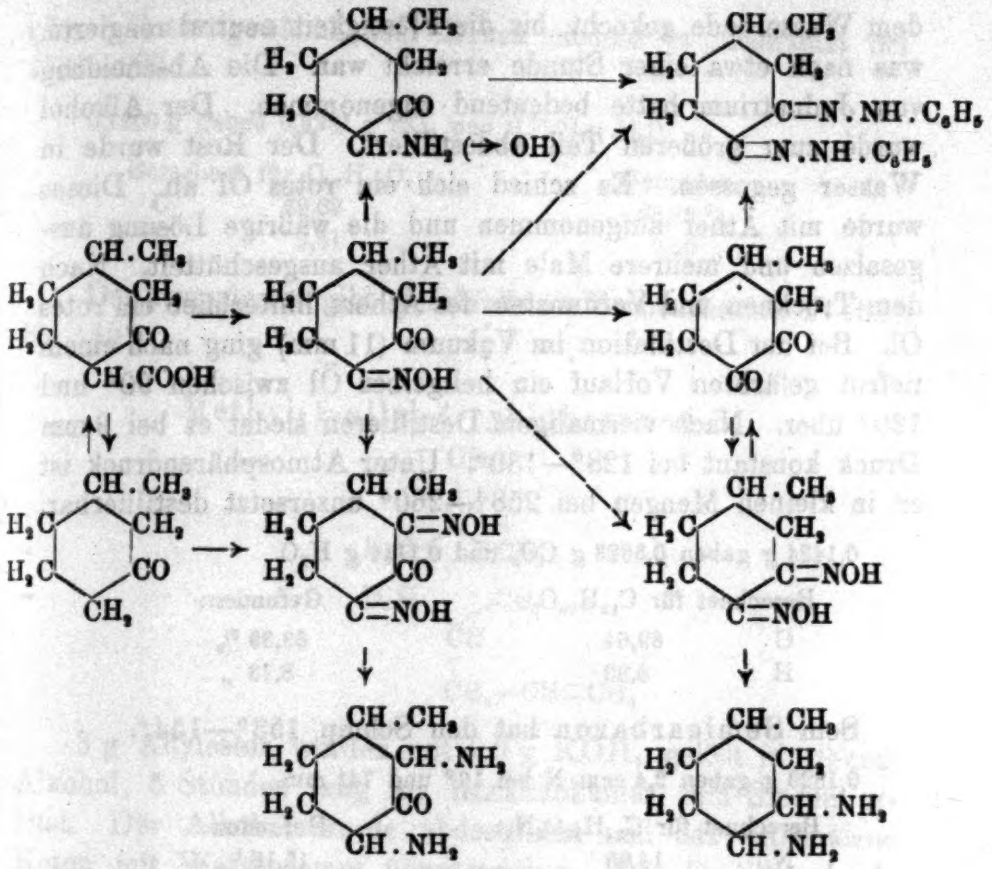
Das Diketon wurde auf diese Weise auch aus dem Methyl-1-dioximino-3-4-cyklohexan gebildet, das ebenso wie das Osazon zu seiner Charakterisierung diente.

Die Überführung in Methylbrenzkatechin und Methyl-o-benzochinon und Arbeiten mit dem niedrigeren Homologen sind von anderer Seite in Angriff genommen.

---

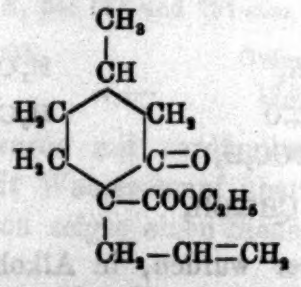
[1]) Diss. Takens.
[2]) Diss. Göttingen 1913.
[3]) Journ. Chem. Soc. 101, 232 (1912).





Experimenteller Teil.

Methyl-1-Allyl-4-cyklohexanon-3-carbonsäure-äthylester-4,



In eine Lösung von 1,75 g Natrium in 40 ccm absolutem Alkohol wurden 15 g Methylcyklohexanoncarbonester eingetragen. Zu der Mischung wurden 20 g Allyljodid tropfenweise hinzugegeben. Es schied sich nur wenig Natriumjodid aus. Zur Beendigung der Reaktion wurde daher am Rückflußkühler auf

dem Wasserbade gekocht, bis die Flüssigkeit neutral reagierte, was nach etwa einer Stunde erreicht war. Die Abscheidung von Jodnatrium hatte bedeutend zugenommen. Der Alkohol wurde zum größeren Teil abdestilliert. Der Rest wurde in Wasser gegossen. Es schied sich ein rotes Öl ab. Dieses wurde mit Äther aufgenommen und die wäßrige Lösung ausgesalzen und mehrere Male mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen und Verdunsten des Äthers hinterblieb ein rotes Öl. Bei der Destillation im Vakuum (11 mm) ging nach einem tiefrot gefärbten Vorlauf ein hellgelbes Öl zwischen 90° und 120° über. Nach viermaligem Destillieren siedet es bei 9 mm Druck konstant bei 128°—130°. Unter Atmosphärendruck ist er in kleinen Mengen bei 258°—260° unzersetzt destillierbar.

0,1424 g gaben 0,3623 g CO_2 und 0,1111 g H_2O.

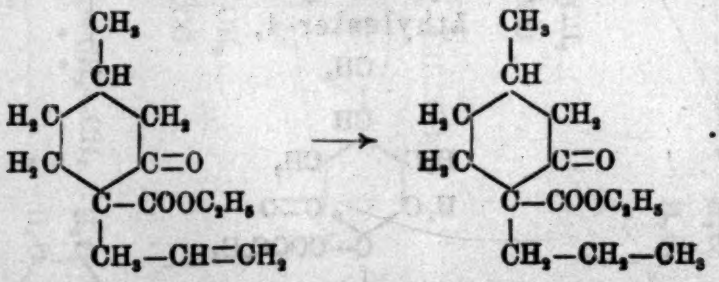
Berechnet für $C_{13}H_{20}O_3$:		Gefunden:
C	69,64	69,39 %
H	8,93	8,73 „ .

Sein Semicarbazon hat den Schmp. 153°—154°.

0,1823 g gaben 2,4 ccm N bei 16° und 741 mm.

Berechnet für $C_{14}H_{23}O_3N_3$:		Gefunden:
N	14,95	15,16 % .

Methyl-1-allyl-4-cyklohexanon-3-carbonester-4 → Methyl-1-propyl-4-cyklohexanon-3-carbonsäureester-4,



1,3 g Allylester wurden, in Alkohol gelöst, nach Skita reduziert. Sie nahmen leicht 137 ccm Wasserstoff auf. Berechnet waren 134 ccm. Der gesättigte Ester wurde mit Wasserdampf übergeblasen. Das Destillat wurde ausgeäthert und getrocknet. Nach dem Verdunsten des Äthers hinterblieb ein helles Öl, das im Vakuum unter 20 mm bei 145°—150° über-

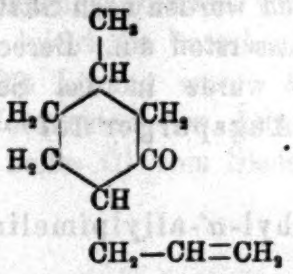
ging. Unter gewöhnlichem Druck siedete es unzersetzt bei 263°—265°.

0,1800 g gaben 0,3281 g CO_2 und 0,1104 g H_2O.

Berechnet für $C_{12}H_{22}O_3$:		Gefunden:
C	69,02	68,83 %
H	9,81	9,50 „ .

Der Propylester gibt gleichfalls ein Semicarbazon, F. 158° bis 159°.

Methyl-1-allyl-4-cyklohexanon-3,



3 g Allylester wurden mit 0,9 g KOH, gelöst in 40 ccm Alkohol, 5 Stunden lang am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Der Alkohol wurde abdestilliert und das entstandene Keton mit Wasserdampf übergetrieben. Das Destillat wurde ausgeäthert. Nach dem Verdunsten des Äthers hinterblieb ein helles Öl, das bei 210°—230° überging (Augspurger 195° bis 220°). Es wurde in das Semicarbazon übergeführt. Nach dem Umkrystallisieren schmolz dieses bei 147°—149°.

0,1463 g gaben 2,5 ccm N_2 bei 18° und 751 mm.

Berechnet für $C_{11}H_{19}ON_3$:		Gefunden:
N	20,09	19,92 % .

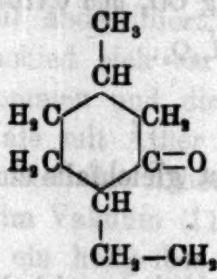
Das Semicarbazon wurde mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt und das Keton mit Wasserdampf übergetrieben.

Das regenerierte Keton zeigte einen Siedepunkt von 211° bis 214°.

0,1115 g gaben 0,3217 g CO_2 und 0,1046 g H_2O.

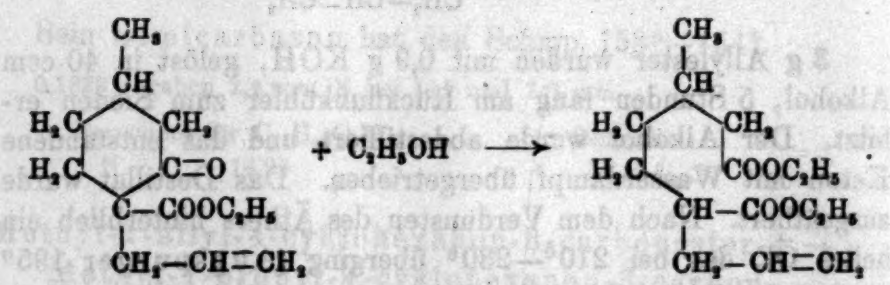
Berechnet für $C_{10}H_{16}O$:		Gefunden:
C	78,88	78,69 %
H	10,61	10,74 „ .

Reduktion zum Methyl-1-n-propyl-4-cyklohexanon-3,



0,5 g Allylketon wurden nach Skita reduziert. Sie nahmen schnell 81 ccm Wasserstoff auf. Berechnet waren 73 ccm. Das gesättigte Keton wurde in das Semicarbazon verwandelt. Kp. 157°—158° (Augspurger 157°—161°).

β-Methyl-α'-allylpimelinsäureester,

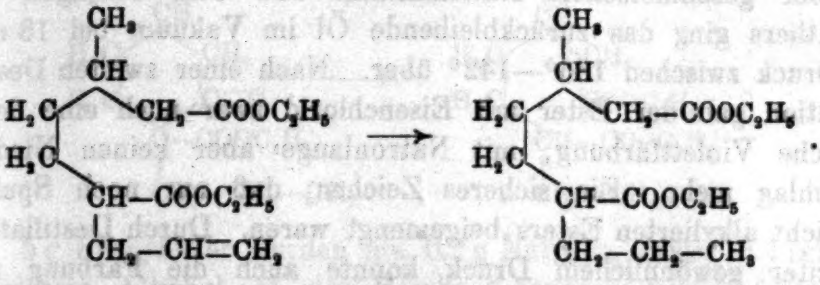


3 g Allylester wurden mit 0,1 g Natrium, gelöst in 5 ccm absolutem Alkohol, in der Bombe 6 Stunden lang auf 150° erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde in Wasser gegossen, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und ausgeäthert. Nach dem Trocknen und Verdunsten des Äthers hinterblieb ein farbloses Öl, das bei 20 mm Druck zwischen 175°—178° überging. Eine Probe des Öles, mit Semicarbazid angesetzt, ergab auch nach längerer Zeit kein Semicarbazon. Es lag also der gesuchte β-Methyl-α'-allylpimelinsäureester vor.

0,1438 g gaben 0,3501 g CO_2 und 0,1283 g H_2O.

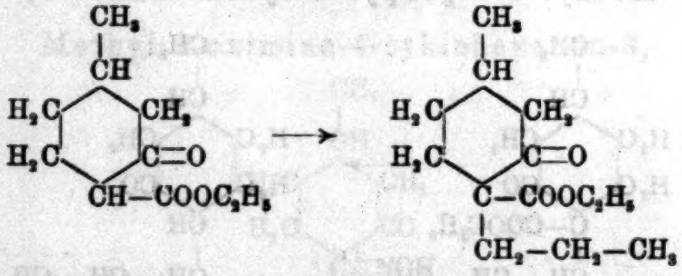
Berechnet für $C_{15}H_{26}O_4$:		Gefunden:
C	66,67	66,40 %
H	9,63	9,98 „ .

Methylallylpimelinester → Methylpropylpimelinsäureester,



1,5 g Methyllallylpimelinsäureester wurden nach Skita reduziert. Sie nahmen leicht die berechnete Menge Wasserstoff (127 ccm) auf. Die Lösung wurde ausgeäthert. Nach dem Trocknen und Verdunsten des Äthers hinterblieb der Propylpimelinester als helles Öl vom Siedep. 163°—164° bei 12 mm Druck.

Methyl-1-cyklohexanon-3-carbonsäureäthylester-4 → Methyl-1-propyl-4-cyklohexanon-3-carbonsäureäthylester-4,



2,1 g metallischen Kaliums wurden unter Xylol, das über Natrium getrocknet war, im Olbad geschmolzen und durch kräftiges Schütteln während des Erkaltens fein verteilt. Hierzu wurden tropfenweise 10 g Methylhexanoncarbonester gegeben. Es trat lebhafte Wasserstoffentwicklung ein; die Kaliumverbindung des Carbonesters schied sich als gelbe Masse ab. Die Temperatur stieg bis auf 70°. In diese Mischung wurden langsam 10 g n-Propyljodid eingetragen. Es wurde dann unter beständigem Rühren im Ölbade noch 2 Stunden lang am Rückflußkühler auf 110°—120° erwärmt. Die Mischung war hiernach nur noch schwach alkalisch. Nach dem Erkalten wurde

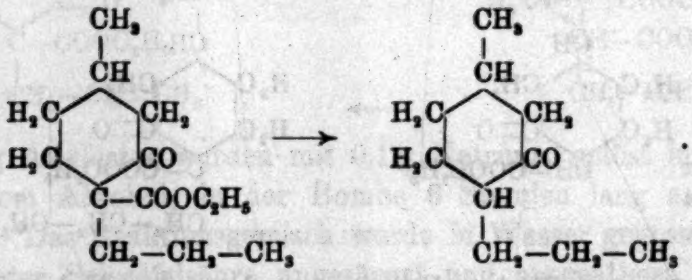
in angesäuertes Wasser gegossen. Ein rotes Öl schied sich ab, das mit Äther aufgenommen wurde. Nach dem Trocknen über geschmolzenem Natriumsulfat und dem Verjagen des Äthers ging das zurückbleibende Öl im Vakuum bei 13 mm Druck zwischen 136°—142° über. Nach einer zweiten Destillation gab der Ester mit Eisenchlorid zwar noch eine deutliche Violettfärbung, mit Natronlauge aber keinen Niederschlag mehr. Ein sicheres Zeichen, daß nur noch Spuren nicht alkylierten Esters beigemengt waren. Durch Destillation unter gewöhnlichem Druck konnte auch die Färbung mit Eisenchlorid fast vollkommen zum Schwinden gebracht werden. Der Siedepunkt lag bei 262°—263°.

Der durch Reduktion aus dem Allylester gewonnene Propylester siedet bei 263°—265°.

0,0977 g gaben 0,2460 g CO_2 und 0,0850 g H_2O.

Berechnet für $C_{13}H_{22}O_3$:		Gefunden:
C	69,02	68,99 %
H	9,81	9,74 „ .

Methyl-1-n-propyl-4-cyklohexanon-3,

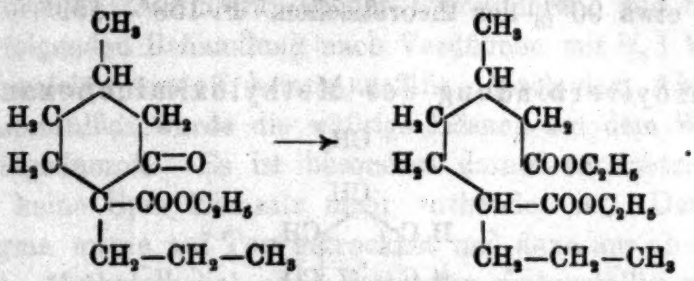


3 g Propylester wurden mit 1 g KOH, gelöst in 40 ccm Methylalkohol, 6 Stunden lang am Rückflußkühler erhitzt. Das entstandene Keton wurde mit Wasserdampf übergeblasen. Das Destillat wurde ausgeäthert. Nach dem Trocknen und Verjagen des Äthers hinterblieb ein Öl, das bei 217°—221° überging. Das Keton gibt ein Semicarbazon vom Schmp. 158°.

0,0908 g gaben 0,2590 g CO_2 und 0,0938 g H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_{18}O$:		Gefunden:
C	77,92	77,79 %
H	11,77	11,56 „ .

β-Methyl-α'-n-propylpimelinsäureester,

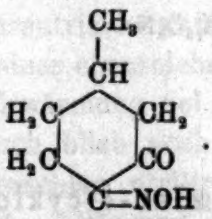


5 g Propylester wurden mit 0,2 g Natrium, gelöst in 7 ccm absolutem Alkohol, in der Bombe 6 Stunden lang auf 150° erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde in angesäuertes Wasser gegossen und ausgeäthert. Nach dem Trocknen und Verdunsten des Äthers wurde das zurückbleibende Öl im Vakuum bei 12 mm destilliert. Es ging zwischen 162°—164° über. Der Siedepunkt stimmte gut überein mit dem des durch Reduktion gewonnenen Propylesters (Kp. 162°—163° bei 12 mm).

0,0930 g gaben 0,2264 g CO_2 und 0,0881 g H_2O.

Berechnet für $C_{15}H_{28}O_4$:		Gefunden:
C	66,18	66,39 %
H	10,38	10,60 „ .

Methyl-1-oximino-4-cyklohexanon-3,

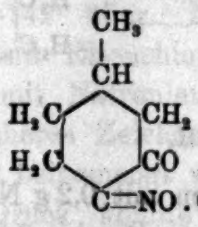


Aus dem Methylhexanoncarbonester wurde nach den Angaben von Takens[1]) das Isonitrosoketon gewonnen. Zwecks Verbesserung der Ausbeute wurden einige Abänderungen vorgenommen. Der Ester wurde mit der berechneten Menge Natriumnitrit und einem geringen Überschuß an 4 prozent. Kalilauge einen Tag lang geschüttelt. Es wurde nun vorsichtig konz. Schwefelsäure zugesetzt, bis die Lösung eben sauer reagierte, das ausgeschiedene Isonitrosoketon abfiltriert und das Filtrat nochmals mit Schwefelsäure versetzt. Es fiel

[1]) Diss. Göttingen 1910, S. 33.

noch eine zweite Portion Isonitrosoketon aus. Die Ausbeute betrug etwa 90% der theoretischen. F. 158°—159°.

Benzoylverbindung des Methyloximinohexanons,

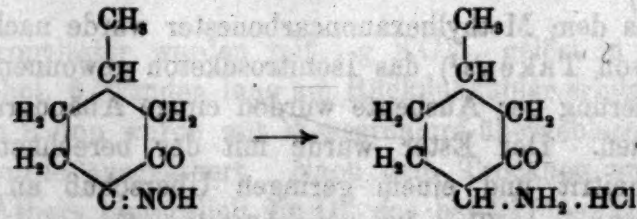


3 g Isonitrosoketon wurden in der 7 fachen Menge Pyridin gelöst und 3 g Benzoylchlorid unter Kühlung hinzugegeben. Es fiel eine weiße, krystalline Masse aus. Nach mehrstündigem Stehen wurde in kalte, verdünnte Schwefelsäure gegossen. Es schieden sich Öltropfen ab, die nach längerem Stehen halbfest wurden. Nach dem Filtrieren in Alkohol gelöst, krystallisierte der Körper nach dem Verdunsten des Alkohols. Er ist in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich. Aus 60 prozent. Alkohol krystallisiert er in weißen Blättchen vom Schmp. 115°.

0,0768 g gaben 0,1933 g CO_2 und 0,0433 g H_2O.
0,0728 g gaben 3,5 ccm N bei 18° und 747 mm.

Berechnet für $C_{14}H_{15}O_3N$:		Gefunden:
C	68,54	68,48 %
H	6,16	6,30 „
N	5,71	5,57 „ .

Methyl-1-amino-4-cyklohexanon-3,



Unter Kühlung wurden 5 g Isonitrosoketon in kleinen Portionen unter ständigem Umschütteln zu einer Lösung von 17,5 g Zinnchlorür in 23 ccm konzertrierter Salzsäure gegeben. Die Lösung färbte sich violett, doch beim Umschütteln verschwand die Farbe gleich wieder. Dann wurde die Lösung

mit granuliertem Zinn auf dem Wasserbade erwärmt, um das Zinnchlorid in Zinnchlorür wieder überzuführen, das bei der darauf folgenden Behandlung nach Verdünnen mit $^1/_2$ l Wasser mit Schwefelwasserstoff besser ausfällt. Nach dem Absaugen des Stannosulfids wurde die wäßrige Lösung auf dem Wasserbade eingedampft. Es ist besonders darauf zu achten, daß absolut keine Spur Zinnsalz mehr vorhanden ist. Das Krystallmagma wurde auf Ton getrocknet und dann aus absolutem Alkohol, Methylalkohol oder Essigester umkrystallisiert; aus den Mutterlaugen ließ das noch gelöste salzsaure Aminoketon sich durch Äther fällen. Es krystallisiert in blendend weißen Nadeln vom Schmp. 171°. Es reduziert Fehlingsche Lösung. Das salzsaure Aminoketon ist in Wasser dissoziiert. Es läßt sich mit $AgNO_3$ titrimetrisch bestimmen. Semicarbazon wurde nicht erhalten.

0,1256 g gaben 0,1104 g AgCl.
0,2015 g gaben 0,3812 g CO_2 und 0,1550 g H_2O.

Berechnet für $C_7H_{14}ONCl$:		Gefunden:
C	51,39	51,59 %
H	8,63	8,60 „
Cl	21,69	21,73 „ .

Harnstoff.

Eine möglichst konzentrierte wäßrige Lösung von 1 g Kaliumisocyanat wurde zu einer ebensolchen des salzsauren Aminoketons gesetzt. Unter Erwärmung fiel sofort ein dicker Niederschlag aus. Das Gemisch blieb noch einen Tag lang stehen, dann wurde der Niederschlag abfiltriert und aus wäßrigem Alkohol umkrystallisiert. Glänzend weiße Krystallschuppen vom Schmp. 230°.

0,1436 g gaben 21,1 ccm N bei 19° und 755 mm.

Berechnet für $C_9H_{14}O_2N_2$:		Gefunden:
N	16,47	16,79 % .

Benzoylverbindung.

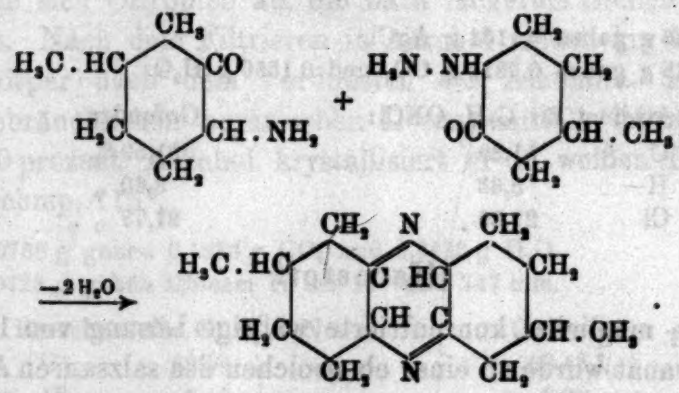
Eine wäßrige Lösung des salzsauren Aminoketons wurde mit der berechneten Menge Benzoylchlorid versetzt und sodann vorsichtig unter beständigem Schütteln mit Kalilauge alkalisch gemacht. Es schied sich eine gelbliche Masse aus. Durch

mehrstündiges Schütteln auf der Schüttelmaschine wurde die Reaktion zu Ende geführt. Die ausgeschiedene plastische, fettige Masse wurde von der alkalischen Lösung getrennt und mehrmals aus Alkohol umkrystallisiert. Die Neigung zur Krystallisation war gering. Es wurden schöne Krystalle erhalten, die sich aber etwas fettig anfühlten. Der Schmelzpunkt lag bei 118°.

0,1282 g gaben 0,3404 g CO_2 und 0,0848 g H_2O.

Berechnet für $C_{14}H_{17}O_2N$:		Gefunden:
C	72,4	72,7 %
H	7,4	7,36 „ .

Einwirkung von Alkalien auf das salzsaure Aminoketon,

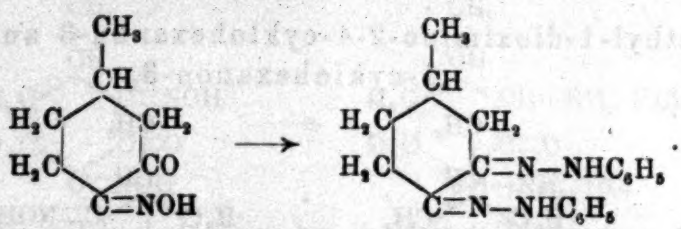


5 g Chlorhydrat des Aminoketons wurden in wenig Wasser gelöst und mit Natronlauge oder Sodalösung neutralisiert. Sobald die Neutralisation erreicht war, trübte sich die Lösung, und allmählich fiel beim Stehen ein flockiger Niederschlag aus. Unter Erwärmen fiel der Niederschlag sofort aus, der abfiltriert, auf Ton getrocknet und aus 90prozent. Alkohol oder aus Essigester umkrystallisiert wurde. Die Pyrazinbase war in Wasser ziemlich unlöslich, leicht löslich in Äther. Sie war sehr schwer rein von Schmieren zu erhalten. Schmelzpunkt ca. 75°.

0,1575 g gaben 16,6 ccm N bei 22° und 755 mm.

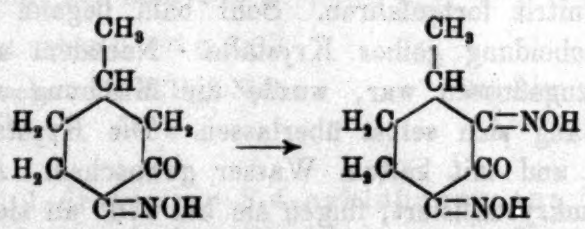
Berechnet für $C_{14}H_{22}N_2$:		Gefunden:
N	12,82	12,88 % .

Methyl-1-cyklohexandion-3-4-osazon aus Methyl-1-oximino-4-hexanon-3,



3 g Isonitrosoketon wurden mit 2 g Phenylhydrazin, gelöst in 50 proz. Essigsäure, und wenigen Tropfen Alkohol versetzt. Es trat sehr schnell Umsetzung ein. Zur Vollendung der Reaktion wurde die Mischung noch mehrere Stunden lang stehen gelassen. Nach dem Absaugen wurden die Krystalle aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Sie waren in Alkali unlöslich. Es war demnach keine NOH-Gruppe mehr im Molekül vorhanden. Schmp. 140° [Sauer[1]) 140°].

Methyl-1-dioximino-2-4-cyklohexanon-3 aus Methyl-1-oximino-4cyklohexanon-3,

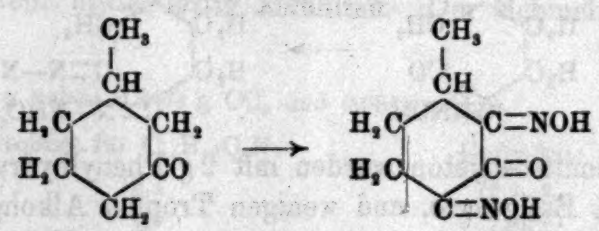


5 g Isonitrosoketon wurden in trockenem Äther suspendiert. Unter Eiskühlung wurden sehr langsam 7,5 ccm Amylnitrit und wenige Tropfen Acetylchlorid hinzugegeben. Es trat zunächst Grünfärbung ein, während das Isonitrosoketon in Lösung ging. Nachdem etwa 5 ccm Amylnitrit hinzugegeben waren, begann eine Krystallabscheidung. Als alles Amylnitrit zugeflossen war, zeigte die Lösung eine gelbe Farbe. Am Boden hatten sich reichliche Mengen kleiner, gelber Krystalle abgeschieden. Zur Beendigung der Reaktion wurde noch einige Zeitlang unter Kühlung stehen gelassen. Die Krystalle wurden abfiltriert und mit Eiswasser gewaschen. Aus heißem

[1]) Sauer, Diss. Göttingen 1914.

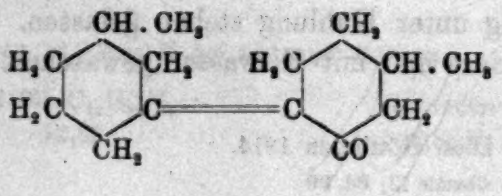
Wasser umkrystallisiert, begannen sie bei 170° sich zu bräunen, bei 190° trat vollständige Zersetzung ein.

Methyl-1-dioximino-2-4-cyklohexanon-3 aus Methyl-1-cyklohexanon-3,

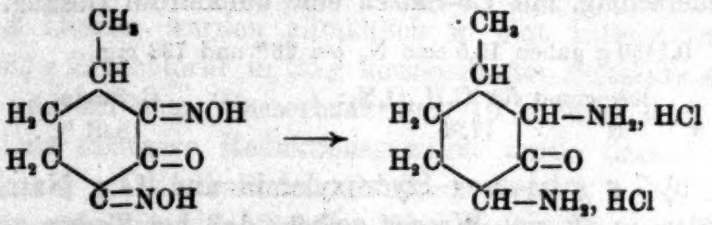


10 g β-Methylhexanon wurden unter Eiskühlung und gutem Rühren im Verlauf einer Stunde mit 30 ccm Amylnitrit und wenigen Tropfen Acetylchlorid versetzt. Zu Beginn der Reaktion färbte sich die Lösung grün, doch verschwand die Farbe nach Beendigung der Reaktion wieder. Nachdem etwa die Hälfte des Amylnitrits zugegeben war, hatte die Mischung eine dunkelrote Farbe angenommen. Es wurde nun das gleiche Volumen trockenen Äthers hinzugesetzt und mit dem Zusatz von Amylnitrit fortgefahren. Sehr bald begann eine reichliche Abscheidung gelber Krystalle. Nachdem alles Amylnitrit hinzugeflossen war, wurde die Mischung noch einige Stunden lang sich selbst überlassen. Die Krystalle wurden abgesaugt und mit kaltem Wasser gewaschen. Aus heißem Wasser umkrystallisiert, fingen sie bei 170° an sich braun zu färben, bei 190° waren sie unter vollständiger Zersetzung geschmolzen.

Wurde das Amylnitrit zu schnell hinzugegeben und am Anfang zu viel Acetylchlorid hinzugesetzt, so fand keine Nitrosierung statt. Unter dem Einfluß der aus dem Acetylchlorid gebildeten Salzsäure fand eine Selbstkondensation des Methylhexanons statt. Es schieden sich weiße Krystalle ab, die als Chlorhydrat des Dimethylbicyklohexenhexanons identifiziert wurden. Schmp. 90°.



Methyl-1-diamino-2-4-cyklohexanon-3 aus Methyl-1-dioximino-2-4-cyklohexanon-3,

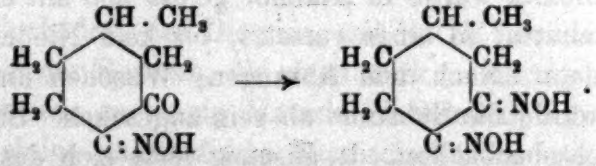


7 g Diisonitrosoketon wurden in kleinen Mengen zu einer Lösung von 26 g Zinnchlorür in 32 ccm konzentrierter Salzsäure gegeben. Die Lösung wurde mit granuliertem Zinn noch einige Zeit lang auf dem Wasserbade erwärmt, um das gebildete Zinnchlorid wieder in Zinnchlorür zu verwandeln. Die Lösung wurde stark verdünnt und das Zinn mit Schwefelwasserstoff ausgefällt. Nach dem Absaugen des Niederschlages wurde das Filtrat eingedampft. Es hinterblieb eine bräunliche Krystallmasse, die mit absolutem Alkohol aufgenommen wurde. Durch Ausfällen mit trockenem Äther konnte das salzsaure Diaminoketon in kleinen, weißen Nadeln erhalten werden. Der Schmelzpunkt lag über 270°.

0,1421 g gaben 0,1902 g AgCl.

Berechnet für $C_7H_{16}ON_2Cl$:		Gefunden:
Cl	32,99	33,11 %.

Methyl-1-dioximino-3-4-cyklohexan aus Methyl-1-oximino-4-cyklohexanon-3,



a) Zu einer methylalkoholischen Lösung von 10 g Isonitrosoketon wurde eine gleiche Lösung freien Hydroxylamins aus 6 g Chlorhydrat und 1,98 g Natrium, gelöst in 25 ccm Methylalkohol, gesetzt und einen Tag lang stehen gelassen. Nach dem Einengen im Vakuum bei 40° schied sich eine weiße Masse aus, die auf Ton getrocknet und aus Methylalkohol umkrystallisiert wurde. Schmp. 168°. Das Dioxim löste sich in Alkalien farblos, ferner ist es löslich in Alkohol, Äther, Essig-

ester. Mit Nickelnitrat gab die alkoholische Lösung einen prachtvoll rotvioletten, mit Cu- und Fe-Salzen einen braunen Niederschlag, mit Co-Salzen eine dunkelrote Lösung.

0,1460 g gaben 19,5 ccm N_2 bei 26° und 738 mm.

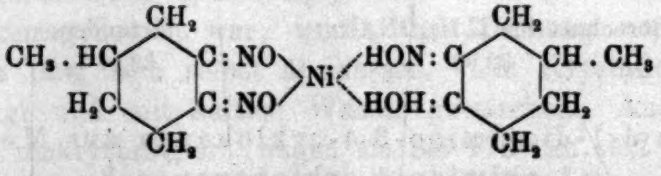
Berechnet für $C_7H_{12}O_2N_2$:		Gefunden:
N	17,95	18,01 %.

b) 7 g salzsaures Hydroxylamin und 14 g Natriumacetat wurden in so viel Wasser gelöst, daß bei Zusatz einer alkoholischen Lösung von 7 g Isonitrosoketon kein Kochsalz ausgeschieden wurde. Die Mischung wurde einige Stunden lang am Rückflußkühler erwärmt und dann auf dem Wasserbade vom Alkohol befreit. Beim Stehen schieden sich weiße Kryställchen aus, die getrocknet, aus Alkohol umkrystallisiert wurden. Schmp. 166°—167°. Auch hier wurde die Komplexsalzbildung mit gewissen Metallsalzen beobachtet.

0,1846 g gaben 21,9 ccm N_2 bei 20° und 740 mm.

Berechnet für $C_7H_{12}O_2N_2$:		Gefunden:
N	17,95	18,03 %.

Nickelsalz,



1 g Dioxim wurde in Alkohol gelöst und mit einer Lösung von Nickelnitrat so lange versetzt, bis kein Niederschlag sich mehr bildete. Nach dem Absaugen, Waschen und Trocknen auf Ton wurde die Substanz als rein angesehen. Schmelzpunkt wurde nicht beobachtet. In Eisessig löste sich das Salz unter hydrolytischer Spaltung, ließ sich aber durch Zusatz von Wasser wieder fällen. Letzteres wurde beim Lösen in Mineralsäuren nicht beobachtet. In Alkohol löst es sich sehr schwer. Beim Erhitzen verpufft es.

0,1588 g gaben 0,00312 g NiO.

Berechnet für $(C_7H_{10}N_2O_2)Ni(C_7H_{12}N_2O_2)$:		Gefunden:
Ni	15,92	15,44 %.

Methyl-1-diamino-3-4-cyklohexan aus Methyl-1-dioximino-3-4-cyklohexan.

a) 2 g Dioxim wurden allmählich in eine kalte Lösung von 20—22 g Zinnchlorür in 25 g konzentrierter Salzsäure eingetragen und auf dem Wasserbade noch 10 Minuten lang erwärmt. Das salzsaure Reduktionsgemisch wurde darauf mit NaOH bis zur stark alkalischen Reaktion versetzt, wobei sich die Lösung prächtig blau färbte. Nun wurde die freie Base mit Wasserdampf übergeblasen und unter Salzsäure aufgefangen. Die salzsaure Lösung des Diamins wurde zur Trockne verdampft, wobei ein Krystallmagma zurückblieb.

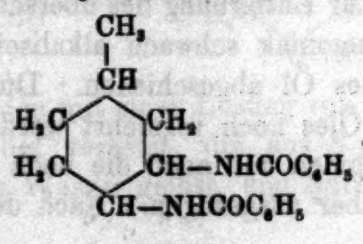
b) In die siedende Lösung von 4 g Dioxim in 50 ccm Alkohol wurden in schneller Folge 20 g metallischen Natriums in kleinen Stücken eingetragen, indem während dieser Operation in Abständen noch 200—250 ccm Alkohol hinzugefügt wurden. Nach Beendigung der Reaktion wurde das entstandene Diamin mit Wasserdampf übergeblasen und unter Salzsäure aufgefangen. Nach dem Verdampfen hinterblieb das Chlorhydrat in krystallisierter Form. Es wurde aus Alkohol im Vakuum umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt lag über 300°. Aus der alkoholischen Lösung wurde das gelbgefärbte Platinsalz gefällt das, aus heißem Wasser umkrystallisiert, ebenfalls über 300° schmolz.

0,2103 g gaben 0,0761 g Pt.

Berechnet für $C_7H_{18}N_2Cl_6Pt$:		Gefunden:
Pt	36,23	36,19 %.

Das Chlorhydrat des Diamins, mit NaOH versetzt, schied kleine Tropfen der Base ab, die einen stark aminartigen Geruch besaßen. Es war zu wenig Material vorhanden, um von der freien Base einige physikalische Eigenschaften zu untersuchen.

Dibenzoylverbindung des Methyl-1-diamino-3-4-cyklohexans,



1 g salzsaures Diamin wurde mit überschüssigem Benzoylchlorid versetzt und unter Schütteln mit Natronlauge vorsichtig alkalisch gemacht. Es schied sich nach kurzer Zeit eine teigige Masse aus, die allmählich halbfest wurde. Nach dem Filtrieren und Auswaschen wurde sie mit Alkohol aufgenommen. Beim Verdunsten des Alkohols krystallisierte sie. Nach dem Umkrystallisieren schmolz sie bei 162°.

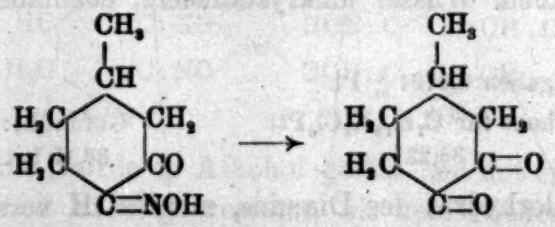
0,076 g ergaben 5,4 ccm N bei 16° und 749 mm.

Berechnet für $C_{21}H_{24}O_2N_2$:		Gefunden:
N	8,33	8,30 %.

Versuch zur Darstellung der Monobenzoylverbindung des Methyldiaminohexans.

2 g salzsaures Diamin wurden mit der für die Monobenzoylverbindung berechneten Menge Benzoylchlorid (1,4 g) versetzt und mit Natronlauge alkalisch gemacht. Es schied sich nur wenig einer halbfesten Masse aus. Nach dem Filtrieren und Waschen wurde sie aus Alkohol umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt lag bei 162°. Es war demnach die Dibenzoylverbindung gebildet worden.

Methyl-1-cyklohexandion-3-4 aus Methyl-1-oximino-4-cyklohexanon-3,



9 g Isonitrosoketon wurden in der vierfachen Menge Formalin suspendiert und unter guter Kühlung und starkem Turbinieren mit 25 ccm konzentrierter Salzsäure tropfenweise versetzt. Das Isonitrosoketon war nach einer halben Stunde vollständig in Lösung gegangen. Die Flüssigkeit war stark gelb gefärbt. Zur Entfernung des überschüssigen Formaldehyds wurde mit Ammoniak schwach alkalisch gemacht. Es hatte sich ein braunes Öl abgeschieden. Durch Aussalzen konnte die Menge des Öles noch vermehrt werden. Dieses wurde mit Äther aufgenommen und auch die noch gelb gefärbte wäßrige Lösung mit Äther ausgezogen. Nach dem Trocknen und Ab-

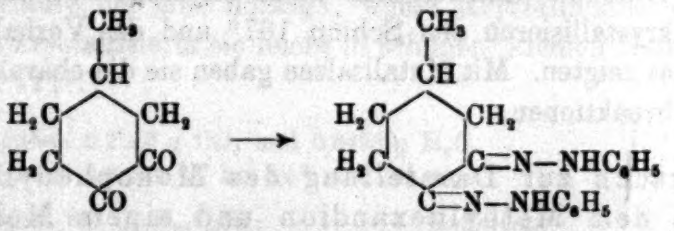
destillieren des Äthers hinterblieb ein braunes Öl. Bei der Destillation im Vakuum (12 mm) ging es konstant zwischen 85°—87° über. Das reine Diketon ist ein grünlichgelbes Öl Siedep. 85° bei 12 mm. Nach tagelangem Stehen wurde das Öl krystallin. Es schieden sich feine weiße Nadeln aus. Schmp. 35°—36°.

0,0986 g gaben 0,2390 g CO_2 und 0,0700 g H_2O.
0,1665 g gaben 0,4049 g CO_2 und 0,1198 g H_2O.

Berechnet für $C_7H_{10}O_2$:		Gefunden:	
C	66,67	66,11	66,84 %
H	8,00	7,94	8,05 „ .

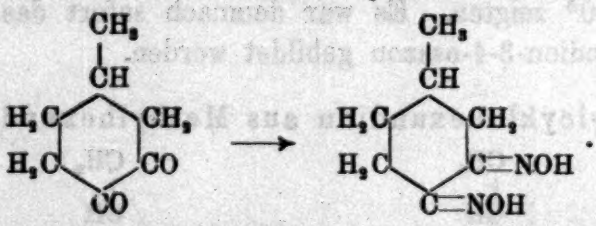
Das Diketon gibt in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid eine rote Färbung. Mit metallischem Natrium reagiert es unter Wasserstoffentwicklung (Enolform). In den meisten organischen Lösungsmitteln ist es leicht löslich, auch in Wasser in beträchtlichem Maße.

Osazon aus dem Methylhexandion,



1 g Diketon wurde in wenig Alkohol gelöst und mit einem Überschuß von Phenylhydrazin, in 50 prozent. Essigsäure gelöst versetzt. Die Mischung wurde kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Beim Erkalten schieden sich gelbe Krystalle ab, die nach dem Umkrystallisieren den Schmp. 140° zeigten.

Dioxim aus dem Methylhexandion,



2 g Diketon wurden mit einer Lösung von freiem Hydroxylamin in Methylalkohol versetzt, die aus 3 g Hydroxylaminchlorhydrat, in wenig Wasser gelöst, und Natriummethylat, aus

1 g Natrium in 10 ccm Methylalkohol, gewonnen war. Die Mischung wurde einige Zeit auf Wasserbadtemperatur gehalten und dann noch einen Tag lang stehen gelassen. Nach dem Verdunsten des Alkohols schieden sich weiße Krystalle aus. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol zeigten sie den Schmp. 166° (Schmelzpunkt des Dioxims aus dem Isonitrosoketon 166°—167°).

Die alkoholische Lösung zeigte mit Metallsalzen die für das Dioxim charakteristische Komplexsalzbildung.

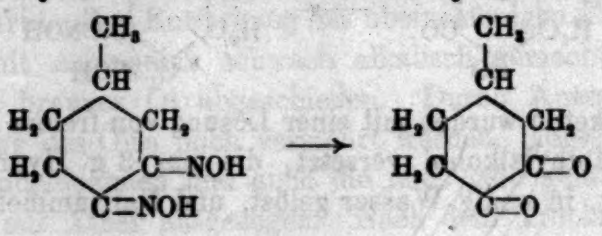
Einwirkung von 1 Mol. Hydroxylamin auf das Diketon.

1 g Diketon wurde mit einer Lösung von freiem Hydroxylamin in Methylalkohol versetzt, die aus 1,5 g Hydroxylaminchlorhydrat, in wenig Wasser gelöst, und Natriummethylat, aus 0,5 g Natrium und 6 ccm Methylalkohol, gewonnen war. Es wurde noch eine Stunde lang auf dem Wasserbade erwärmt und zwei Tage lang stehen gelassen. Nach dem Verdunsten des Alkohols schieden sich weiße Krystalle aus, die nach dem Umkrystallisieren den Schmp. 167° und das Verhalten des Dioxims zeigten. Mit Metallsalzen gaben sie die charakteristischen Farbreaktionen.

Versuch zur Darstellung des Monophenylhydrazons aus dem Methylhexandion und einem Mol. Phenylhydrazin.

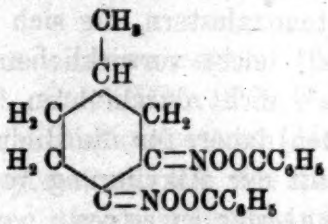
1 g Diketon wurde mit etwas Alkohol versetzt und dazu eine Lösung von 0,9 g Phenylhydrazin (1 Mol.) in 50prozent. Essigsäure gegeben. Kurze Zeit wurde auf dem Wasserbade erwärmt. Beim Erkalten schieden sich gelbe Krystalle ab, die nach dem Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol den Schmp. 140° zeigten. Es war demnach sofort das Methyl-1-cyklohexandion-3-4-osazon gebildet worden.

Methylcyklohexandion aus Methylhexandioxim,



8 g Dioxim wurden zu der vierfachen Menge Formalin gegeben und, wie beim Monoxim durch Behandeln mit Salzsäure angegeben, in das Diketon übergeführt. Es wurde ein helles Öl gewonnen, das im Vakuum bei 12 mm den gleichen Siedepunkt (85°) zeigte, wie das aus dem Isonitrosoketon dargestellte Diketon. Zur Identifizierung wurde das Osazon dargestellt. Es zeigte den Schmp. 140°.

Dibenzoylverbindung des Methylhexandiondioxims,



Die Benzoylierung wurde wie beim Monoxim in Pyridinlösung mit Benzoylchlorid vorgenommen. Nach dem Versetzen mit Schwefelsäure fiel eine flockige, weiße Krystallmasse aus. Aus Alkohol krystallisierte sie leicht in schönen, kleinen Nadeln vom Schmp. 171°.

0,1002 g gaben 0,2543 g CO_2 und 0,0495 g H_2O.
0,0671 g gaben 4,3 ccm N bei 14° und 745 mm.

Berechnet für $C_{21}H_{20}O_4N_2$:		Gefunden:
C	69,19	69,24 %
H	5,53	5,52 „
N	7,69	7,52 „ .

Göttingen, Juli 1914.

Alkylierung von Ketonen;

von

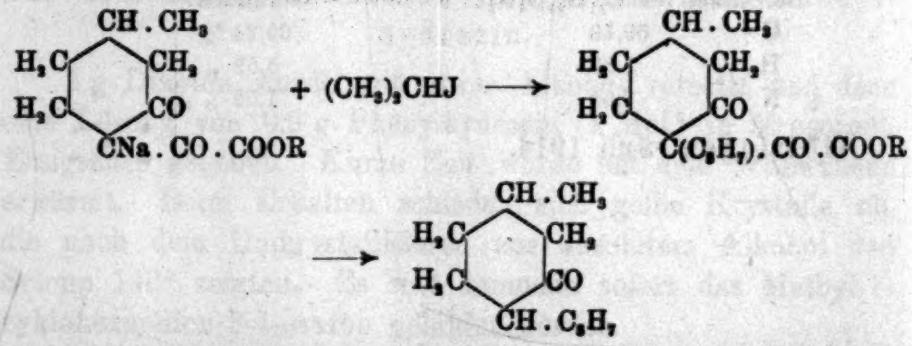
A. Kötz und E. Lemien.

1. Alkylierung mittels β-Ketonoxalestern.

Die Darstellung von hydroaromatischen β-Ketoncarbonestern aus β-Ketonoxalestern, die sich in der Cyklohexan- und Cycloheptanreihe[1]) leicht verwirklichen läßt, ließ sich in der Cyklopentanreihe[2]) nicht durchführen. Kötz und Blendermann[3]) versuchten daher, für die Bildung höherer Homologen der Ketone anstatt der Alkylierung von Ketoncarbonester[4]) die der Ketonoxalester zu setzen.

Es gelang ihnen, den Isothujonoxalester zu methylieren, über den Methyl-1-cyklohexanon-3-oxalester-4 das Methyl-4- (bzw. Äthyl-4- und Benzyl-4-)methyl-1-cyklohexanon-3 zu bilden und vom Acetonoxalester ausgehend Methyläthylketon zu erhalten. J. Meyer[5]) gelangte auf diese Weise vom Methyl-1-cyklohexanon-2 zum Dimethyl-1-3-cyklohexanon-2.

Da Kötz und Blendermann[3]) die Durchführung der Menthonsynthese im Sinne der Formelbilder



nicht glückte, hatten wir uns zunächst als Aufgabe die Beantwortung der Frage gestellt, inwieweit lassen sich Alkyle, wie

---

[1]) Kárpáti, Diss. Göttingen 1910.

[2]) Kötz, Ann. Chem. 348, 112 (1906).

[3]) Diss. Göttingen 1913; Patent 266520 (1912); dies. Journ. [2] 88, 257 (1913).

[4]) Ann. Chem. 357, 192 (1907). [5]) Diss. Göttingen 1913.

Methyl, Äthyl, Allyl, Benzyl, Propyl und Isopropyl, in β-Ketonoxalester der aliphatischen und hydroaromatischen Reihe einführen und die Ergebnisse mit dem Verhalten der entsprechenden β-Ketoncarbonester zu vergleichen.

Weiterhin interessierte es uns, den Ort des Eintrittes des Carbonylcarboxäthyls, —CO—$COOC_2H_5$, bei der Einwirkung von Oxalester auf gemischte Ketone der Fettreihe, wie z. B. Methyläthylketon, zu bestimmen und Vergleiche mit dem Verhalten cyklischer Ketone, wie z. B. Methyl-1-cyklohexanon-3, anzustellen.

Vom Natriumacetonoxalester (Natriumacetbrenztraubensäureester), $CH_3.CO.CHNa.CO.COOR$, ausgehend, gelang die Bildung des Methylacetons (Methyläthylketons), Äthylacetons und Benzylacetons, die des Propyl- und Isopropylacetons dagegen nicht, während mittels des Natriumacetoncarbonesters bereits sämtliche angeführte Ketone erhalten worden waren.

Als Zwischenprodukte lassen sich Methyl- und Äthylacetonoxalester isolieren, Allyl- und Benzylacetonoxalester dagegen nicht; hier ist zu bemerken, daß Methyl-, Äthyl-, Allyl- und Benzylacetessigester sich destillieren lassen. Über die Geschwindigkeit der Einführung der Alkyle gilt für den Acetonoxalester und -carbonester dieselbe Reihenfolge: Methyl, Äthyl, Allyl, Benzyl, Isopropyl, Propyl, bei dem Oxalester ist allgemein die Geschwindigkeit der Umsetzung kleiner als bei dem Carbonester.

Über die Möglichkeit, cyklische Ketone über ihre β-Ketonoxalester zu alkylieren, liegen außer den oben erwähnten Erfahrungen von Kötz und seinen Mitarbeitern folgende Ergebnisse vor, die in einer Dissertation von Augspurger[1]) und in Wallachs Terpene und Campher S. 448 angeführt sind, uns aber erst nach Abschluß dieses Kapitels zur Kenntnis kamen: in den Methyl-1-cyklohexanon-3-oxalester-4 läßt sich der Allylrest einführen, Propyl und Isopropyl dagegen nicht.

Nach Untersuchungen von Einhorn, Dieckmann, Kötz gelingt die Einführung von Methyl, Äthyl, Allyl, Benzyl, Iso-

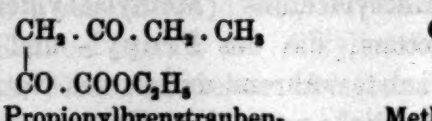
[1]) Diss. Göttingen 1913.

propyl und Propyl in die cyklischen β-Ketocarbonester und nach den vorliegenden Beobachtungen liegen im allgemeinen die Verhältnisse so wie bei den Oxal- und Carbonestern der Fettreihe.

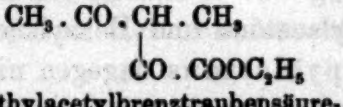
Die Einführung einer zweiten Alkylgruppe in den Acetonoxalester gelang nicht.

2. Ortsbestimmung des Eintrittes der —CO—COOR-Gruppe in gemischte Ketone.

Bei gemischten Ketonen der Fettreihe wie bei dem Methyläthylketon war die Frage nach dem Eintritt eines Moleküls Oxalesters, die zu Stoffen der Konstitution:



Propionylbrenztraubensäureester



Methylacetylbrenztraubensäureester (Methylacetonoxalester)

führen konnte, noch offen.

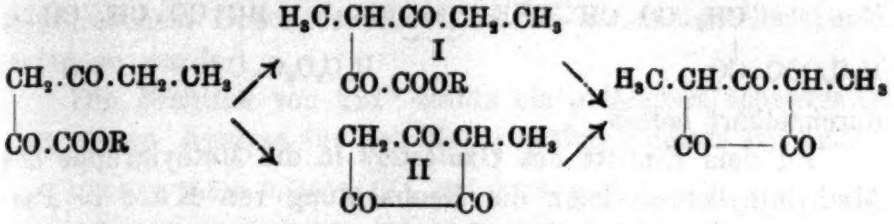
Daß sich Propionylbrenztraubensäureester bildet, wenn ein Mol. Methyläthylketon und ein Mol. Oxalester bei Gegenwart von Natriumäthylat zusammentreten, geht — abgesehen von dem abweichenden Verhalten des Kondensationsproduktes bei der Destillation[1]) von dem des Methylacetonoxalesters — daraus hervor, daß, während sich Methylacetylbrenztraubensäureester nicht in Dimethylacetylbrenztraubensäureester, $CH_3.CO.C(CH_3)_2.CO.COOR$, überführen ließ, für den isomeren Propionylbrenztraubensäureester nach den oben erwähnten Gesetzmäßigkeiten bei der Alkylierung von β-Ketonoxalestern das Gelingen der Methylierung vorauszusehen war.

Der Propionylbrenztraubensäureester ließ sich durch Natriumäthylat und Jodmethyl in das Dimethyl-1-3-cyklopentantrion-2,4,5 überführen, zu dem Claisen[2]) aus Diäthylketon und Oxalester gelangte:

[1]) Praktischer Teil.

[2]) Ann. Chem. 284, 246 (1895).

Für die Bildung dieses Stoffes aus dem Propionylbrenztraubensäureester kommen zwei Wege in Betracht:



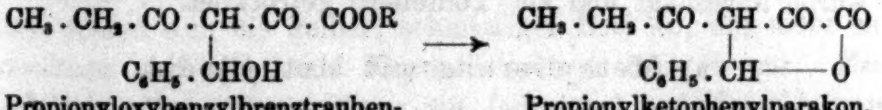
Daß das Dimethyl-1-3-cyklopentantrion-2, 4, 5 über den Methylpropionylbrenztraubensäureester (I) gebildet ist, geht daraus hervor, daß das Methyl-1-cyklopentantrion-2, 4, 5 (II), das Diels[1]), Sielisch und Müller aus einem Mol. Methyläthylketon + zwei Mol. Oxalester, wir aus Propionylbrenztraubensäureester bei der Destillation und mittels Natriumäthylat erhielten, sich nicht methylieren läßt.

In folgender Richtung wurde ein weiterer Beweis dafür geführt, daß sich aus einem Mol. Methyläthylketon + einem Mol. Oxalester bei Gegenwart von Natriumäthylat Propionylbrenztraubensäureester bildet.

Nach Ruhemann[2]) entsteht aus Acetonoxalester + Benzaldehyd im Sinne folgender Formelbilder ein Lakton:

Acetylketophenylparakon, $C_{12}H_{10}O_4$

Propionylbrenztraubensäureester mußte analog

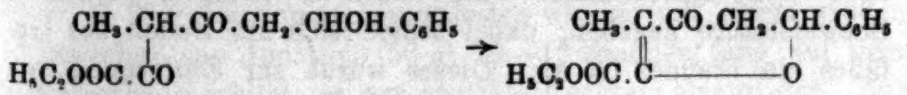


Propionyloxybenzylbrenztraubensäureester

Propionylketophenylparakon, $C_{13}H_{12}O_4$

geben. Es gelang uns, diese Umsetzung zu verwirklichen.

Im Falle, daß sich aus Methyläthylketon und Oxalester Methylacetylbrenztraubensäureester bildet, müßte über den Methyl-[β-Phenyl-β-oxypropionyl]-brenztraubensäureester

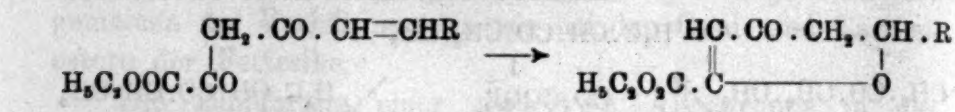


---

[1]) Ber. 39, 1329 (1906).

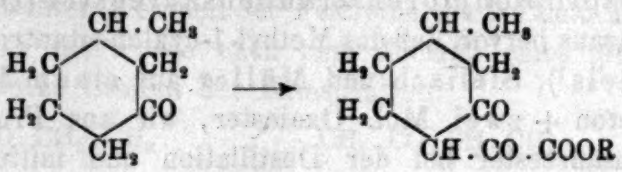
[2]) Journ. chem. soc. 89, 47.

ein Pyronderivat $C_{15}H_{16}O_4$ entstehen, wie Claisen[1]) und Kerstiens es im Sinne der Formeln



durchgeführt hatten.

Zu dem Eintritt des Oxalesters in die Methylgruppe des Methyläthylketons kann die Beobachtung von Kötz in Parallele gestellt werden, daß Methyl-1-cyklohexanon-3 in Methyl-1-cyklohexanon-3-oxalester-4 übergeführt wird:



Praktischer Teil.

I.

Acetonoxalester → Methylacetylbrenztraubensäureester (Methylacetonoxalester), $CH_3.CO.CH(CH_3).CO.COOC_2H_5$.

58 g Aceton und 146 g oxalsaures Äthyl wurden stark abgekühlt und zu dieser Mischung ebenfalls stark gekühltes Natriumäthylat (23 g Natrium in 460 g absolutem Alkohol gelöst) gegeben. Der ausgeschiedene Natriumacetonoxalester wurde abgesaugt und auf Tontellern getrocknet.

a) Methylierung mit Methyljodid.

30 g der Natriumverbindung wurden mit 38 g Methyljodid (Überschuß!) auf dem Wasserbade am Rückflußkühler bis zum Eintritt neutraler Reaktion erhitzt (ca. 8 Stunden lang). Der gebildete Methylacetonoxalester, den Blendermann sofort mit 10prozent. Natronlauge zum Keton verseift hatte, wurde isoliert. Der Kolbeninhalt wurde dazu in eiskalte, verdünnte Schwefelsäure gegeben, dabei schied sich am Boden des Gefäßes ein braunes Öl ab. Dieses wurde zur Entfernung von ausgeschiedenem Jod mit schwefliger Säure gewaschen, über

[1]) Ber. 24, 115 (1891). [2]) Ann. Chem. 342, 306 (1905).

Na_2SO_4 getrocknet und im Vakuum destilliert. Die bei 15 mm von 120° an übergehenden Bestandteile wurden dann unter gewöhnlichem Druck destilliert, bis ein konstanter Siedepunkt gefunden wurde.

Die Fraktion von 221° stellte ein gelbliches, schweres Öl dar, dessen Analyse für den Methylacetonoxalester stimmte.

0,2040 g gaben 0,4166 g CO_2 und 0,1267 g H_2O.

Berechnet für $C_8H_{12}O_4$:		Gefunden:
C	55,81	55,70 %
H	6,98	6,95 „ .

b) Methylierung mit Dimethylsulfat.

30 g des Natriumacetonoxalesters wurden mit 21 g Dimethylsulfat versetzt, mit etwas Benzol verdünnt und im Ölbade 2 Stunden lang auf 130° erhitzt. Die Methylierung geht besser als mit Jodmethyl. Das entstehende braune Öl wurde in kalte, verdünnte Schwefelsäure gegeben und wie oben weiter behandelt. Bei 221° siedete der Methylacetonoxalester in guter Ausbeute über.

Versuch zur Bildung von Dimethylacetylbrenztraubensäureester, $CH_3.CO.C(CH_3)_2.CO.COOC_2H_5$.

10 g Acetonmethyloxalester wurden zu gekühltem Natriumäthylat (1,3 g Na in 26 g absolutem Alkohol) gegeben, um die Natriumverbindung zu bekommen, aus der durch Methylierung der dimethylierte Acetonoxalester entstehen sollte. Nach einiger Zeit schied sich ein gelber, schmieriger Brei ab, der nicht zu trocknen und nicht zum Krystallisieren zu bringen war. Bei der Behandlung dieses Breies mit Jodmethyl und Verarbeitung des Reaktionsproduktes in der beschriebenen Weise entstand kein Dimethylacetylbrenztraubensäureester.

Äthylacetylbrenztraubensäureester (Äthylacetonoxalester), $CH_3.CO.CH(C_2H_5).CO.COOC_2H_5$.

a) 25 g Natriumacetonoxalester wurden mit einem großen Überschuß an Jodäthyl (50 g) 10—12 Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt; es war neutrale Reaktion eingetreten. Zur Isolierung des entstandenen Esters wurde wie beim Methylacetonoxalester verfahren.

b) 25 g Natriumacetonoxalester wurden mit 50 g Jodäthyl unter Zusatz von wenig absolutem Alkohol 6 Stunden lang im Rohr auf 140° erhitzt. Der Rohrinhalt wurde in kalte Schwefelsäure gegeben und in der beschriebenen Weise behandelt.

c) Aus para-Toluolsulfonsäurechlorid und absolutem Alkohol stellten wir nach Ullmann und Wenner[1]) p-toluolsulfonsaures Äthyl her. Dieses ließen wir in alkoholischer Lösung auf den Natriumacetonoxalester einwirken, indem wir die Mischung im Ölbade auf 150° mehrere Stunden lang erhitzten. Das gebildete Produkt wurde wie oben weiter behandelt.

Nach diesen drei Methoden (die letzte ist die ungünstigste) kamen wir zu einem Ester, der bei 235° unter gewöhnlichem Druck siedete und ein tief gelb gefärbtes Öl darstellte. (Die Farbtönung vertieft sich also mit der Einführung höher molekularer Alkylgruppen, der Acetonoxalester ist farblos.) Die Analyse stimmte auf Äthylacetonoxalester.

0,1244 g gaben 0,2641 g CO_2 und 0,0826 g H_2O.

Berechnet für $C_9H_{14}O_4$:		Gefunden:
C	58,06	57,90 %
H	7,53	7,43 „ .

Acetonoxalester → Allylacetonoxalester → Allylaceton, $CH_3.CO.CH(CH_2.CH{=}CH_2).CO.COOC_2H_5$ → $CH_3.CO.CH_2.CH_2.CH{=}CH_2$.

20 g Natriumacetonoxalester wurden mit 20 g Allyljodid und etwas absolutem Alkohol vermischt. Nach eintägigem Erhitzen auf dem Wasserbade war die Umsetzung erfolgt und neutrale Reaktion eingetreten. Der entstandene Ester ließ sich jedoch nicht ohne große Zersetzung destillieren, selbst im Vakuum ging diese sehr leicht vor sich. Das ganze Reaktionsprodukt wurde deshalb mit der entsprechenden Menge alkoholischer Kalilauge 3 Stunden lang gekocht und verseift. Darauf wurde Wasserdampf durch das Gemisch geblasen. Ein gelbes, ganz intensiv stechend riechendes Öl ging über, das mit Äther ausgezogen wurde. Dieses Öl siedete bei 129°—130°, das Semicarbazon schmolz bei 100°—102°, wie schon J. v. Braun und Stechele[2]) für das des Allylacetons gefunden hatten. Das Öl war also Allylaceton.

[1]) Ann. Chem. 327, 120 (1903). [2]) Ber. 33, 1472 (1900).

Acetonoxalester → Benzylacetonoxalester → Benzylaceton, $CH_3.CO.CH(CH_2.C_6H_5).CO.COOC_2H_5$ → $CH_3.CO.CH_2.CH_2.C_6H_5$.

20 g Natriumacetonoxalester wurden mit 16 g Benzylchlorid unter Zusatz von wenig Benzol auf dem Wasserbade erhitzt. Die Umsetzung geht nach längerem Erhitzen ziemlich schnell vor sich, häufiges Umschütteln des Kolbeninhalts befördert die Ausbeute, da es die Verharzung verhindert. Die Reaktionsmasse wird verseift, da sich herausgestellt hatte, daß der Ester sich nahe seinem Siedepunkt unter Entwicklung brenzlicher Dämpfe sehr schnell zersetzt und auch im Vakuum nicht destillierbar ist. Mit absolut alkoholischer Kalilauge wurde der Kolbeninhalt mehrere Stunden lang auf dem Wasserbade gekocht und das gebildete Produkt mit Wasserdampf behandelt. Es ging ein angenehm riechendes Öl über, das neben unverändertem Benzylchlorid Benzylaceton enthielt, von dem das Semicarbazon hergestellt wurde. Das Benzylaceton war in der Fraktion 237°—240° enthalten, es ist ein schwach gelb gefärbtes Öl.

Versuch zur Bildung des Propylacetonoxalesters, $CH_3.CO.CH(CH_2.CH_2.CH_3).CO.COOC_2H_5$.

10 g Natriumacetonoxalester und 15 g Propyljodid wurden mit wenig absolutem Alkohol im Rohr mehrere Stunden lang auf 150° erhitzt. Eine merkliche Einwirkung hatte nicht stattgefunden, etwas unverändertes Propyljodid wurde zurückgewonnen.

Versuch zur Bildung des Isopropylacetonoxalesters, $CH_3.CO.CH[CH(CH_3)_2].CO.COOC_2H_5$.

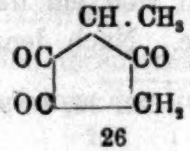
10 g Natriumacetonoxalester wurden mit 15 g Isopropyljodid und ein wenig absolutem Alkohol im Rohr 10 Stunden lang auf 130° erhitzt. Das ziemlich verharzte Produkt enthielt etwas unverändertes Propyljodid, der isopropylierte Acetonoxalester war aber nicht entstanden und konnte bei wiederholter Ausführung des Versuches nicht bekommen werden.

II.

Einwirkung des Oxalesters auf gemischte Ketone.

1 Mol. Methyläthylketon + 2 Mol. Oxalester.

Versuch zur Methylierung des (1-)Methylcyklopentantrions (2, 4, 5),



13 g des nach Diels, Sielisch und Müller[1]) aus 1 Mol. Methyläthylketon + 2 Mol. Oxalester gebildeten Methylcyklopentantrions wurden zu der entsprechenden Menge Natriumäthylat (2,3 g Na in 46 g absolutem Alkohol) gegeben und dazu ein Überschuß an Jodmethyl gebracht (17 g). Nach mehrstündigem Erhitzen am Rückflußkühler auf dem Wasserbade war noch keine Methylierung erfolgt. Unverändertes Methylcyklopentantrion wurden zurückgewonnen.

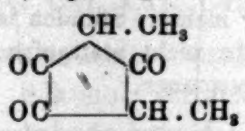
1 Mol. Methyläthylketon + 1 Mol. Oxalester,

$$CH_3.CH_2.CO.CH_3 + ROOC.COOR \rightarrow CH_3.CH_2.CO.CH_2.CO.COOC_2H_5,$$

Propionylbrenztraubensäureester.[2])

12,5 g Na werden in 125 g absolutem Alkohol gelöst, dann wird zu dem stark gekühlten Äthylat unter ständigem Rühren eine Mischung von 36 g Methyläthylketon und 73 g Oxalester langsam zugegeben. Die Lösung, die sich allmählich gelb färbt, wird etwa 17 Stunden lang sich selbst überlassen, dann unter Eiskühlung mit verdünnter SO_4H_2 bis zur sauren Reaktion versetzt, mit Äther ausgeschüttelt, der Äther über Na_2SO_4 getrocknet, abdestilliert und der Rückstand im Vakuum destilliert. Bei einem Druck von 12 mm geht der Ester zwischen 108° und 112° fast vollständig über.

Dimethyl-(1,3)-cyklopentantrion-(2,4,5),



Zur Darstellung dieses Körpers wurde der Propionylbrenztraubensäureester nicht erst isoliert, sondern die 17 Stunden lang sich selbst überlassene gelbe Lösung vom überschüssigen Alkohol durch Abdestillieren befreit und mit einer überschüssigen Menge Jodmethyl ca. 12 Stunden lang auf dem Wasserbade am Rückflußkühler erhitzt (bis zum Eintritt neutraler Reaktion). Der anfangs dicke Brei war allmählich einer braunen, schweren Flüssigkeit gewichen. Das Reaktionsprodukt wurde in eiskalte, verdünnte Schwefelsäure gegeben; am Boden des Gefäßes schied sich ein dunkles Öl ab, das mit Äther aufgenommen wurde. Nach dem Trocknen mit $CaCl_2$ wurde der Äther ab-

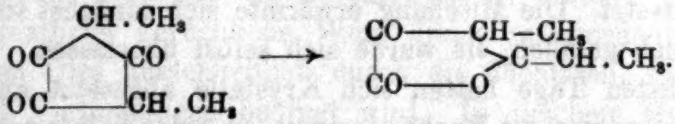
[1]) Ber. 39, 1339 (1906). [2]) Daselbst S. 1333.

destilliert und der Rückstand im Vakuum bei 15 mm fraktioniert. Nach einem Vorlauf bis etwa 100° bildeten sich im Kühler Krystalle. Die Destillation wurde zunächst noch sehr vorsichtig fortgesetzt, dann ganz unterlassen. Der Kolbeninhalt erstarrte teilweise. Die Krystalle wurden herausgebracht, auf Tonteller gestrichen und aus heißem Essigester umkrystallisiert. Der Körper schmolz bei 142° nach vorhergehendem Erweichen und bildete schöne, lange Nadeln. Die Analyse stimmte für das Dimethylcyklopentantrion.

0,1178 g gaben 0,2584 g CO_2 und 0,0595 g H_2O.

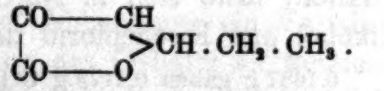
Berechnet für $C_7H_8O_3$:		Gefunden:
C	60,00	59,82 %
H	5,71	5,65 „ .

Laktonbildung aus dem Dimethylcyklopentantrion,



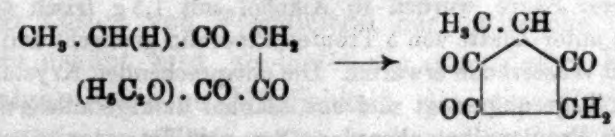
3 g Dimethylcyklopentantrion wurden längere Zeit vorsichtig über den Schmelzpunkt erhitzt. Aus der erkaltenden Flüssigkeit krystallisierten nach einiger Zeit Krystalle aus, die den Schmelzpunkt bei ca. 68° zeigten. Die Analyse stimmte auf die Formel $C_7H_8O_3$.

Reduktion des Laktons,



0,5 g Lacton wurden in alkoholischer Lösung in die Ente gebracht und mit 5 ccm 1 prozent. $PdCl_2$-Lösung versetzt. Beim Schütteln in der Wasserstoffatmosphäre nahm die Substanz 92 ccm H auf. Berechnet waren für die Substanz 80 ccm, der Rest ist auf die Reduktion des $PdCl_2$ zu rechnen.

Kondensation des Propionylbrenztraubensäureesters für sich und mittels Natriumäthylat zum Methylcyklopentantrion,

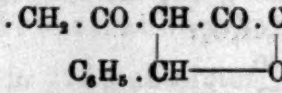


Bei der Destillation des unreinen Propionylbrenztraubensäureesters traten meistens im Kühlrohr, nachdem der größte

Teil überdestilliert ist, Krystalle auf, die sich als Methylcyklopentantrion erwiesen. Schmp. lufttrocken 78°—79°.

20 g Propionylbrenztraubensäureester wurden mit der entsprechenden Menge Natriumäthylat auf dem Wasserbade am Rückflußkühler mehrere Tage lang erhitzt. Aus dem Reaktionsprodukt waren in geringer Ausbeute Krystalle zu gewinnen, die als Methylcyklopentantrion identifiziert wurden.

Kondensation des Propionylbrenztraubensäureesters mit Benzaldehyd zu Propionylketophenylparakon,



5,5 g Propionylbrenztraubensäureester wurden mit 3,3 g Benzaldehyd (frisch destilliert) unter Zusatz von 8 Tropfen Piperidin versetzt. Die Mischung erwärmte sich zunächst stark und färbte sich gelblich, sie wurde sich selbst überlassen. Bereits am nächsten Tage hatten sich Krystalle abgesetzt und nach 3—4 Tagen war die Reaktionsmasse zu einer halbfesten Masse erstarrt. Der gelbe Krystallbrei wurde abgesaugt. Nach dem Abstreichen auf Tonteller, Umkrystallisieren aus heißem Alkohol (Wasser löste den Körper zu wenig) entstanden weiße Nadeln, die bei 177°—178° schmolzen. Die Substanz hat Säureeigenschaften, löste sich in Na_2CO_3 und Ammoniak und gibt mit Alkohol und Eisenchlorid tiefe Rotfärbung.

0,1687 g gaben 0,4179 g CO_2 und 0,0794 g H_2O.

Berechnet für $C_{13}H_{12}O_4$:		Gefunden:
C	67,24	67,56 %
H	5,17	5,26 „ .

Propionylbrenztraubensäure + Benzaldehyd.

4 g Ester wurden mit etwa dem gleichen Volumen konzentrierter Schwefelsäure unter häufigem Rühren im Ölbade bis auf 120° erhitzt; es entsteht eine klare Lösung, aus der sich beim Abkühlen in einer Kältemischung weiße Krystalle abscheiden, die am besten aus heißem Wasser umkrystallisiert werden. Ausbeute etwa 3 g Propionylbrenztraubensäure.

2 g dieser Säure wurden in Alkohol mit 1,5 g frisch desilliertem Benzaldehyd unter Zusatz von 5 Tropfen Piperidin gemischt und 2 Stunden lang auf dem Wasserbade erwärmt. Die entsprechenden Krystalle wurden am nächsten Tage abgesaugt und aus Alkohol umkrystallisiert. Es hatte sich ebenfalls Propionylketophenylparakon gebildet.

Göttingen, August 1914.

Die Citralbestimmung in konzentrierten Citronenölen;

von

E. Böcker.

[Mitteilung aus dem Laboratorium der Firma E. Sachsse & Co.-Leipzig.]

In einer vor kurzem in dieser Zeitschrift veröffentlichten Abhandlung[1]) hatte ich darauf hingewiesen, daß das natürliche Citronenöl nur zu einem kleinen Teile aus sauerstoffhaltigen Verbindungen, im übrigen aber aus Kohlenwasserstoffen, und zwar sowohl Terpenen wie Sesquiterpenen, besteht, daß aber der eigentliche geruchliche Wert dieses außerordentlich geschätzten Öles ausschließlich durch die flüchtigen, sauerstoffhaltigen Verbindungen bedingt wird. In gleichem Maße, wie die Fabrikation konzentrierter, d. h. mehr oder minder vollständig von Kohlenwasserstoffen befreiter Citronenöle in der Industrie der ätherischen Öle an Raum gewonnen hat, macht sich auch das Bedürfnis geltend, diese sehr teuren Fabrikate einer möglichst scharfen analytischen Kontrolle zu unterwerfen. Während nun in der vorerwähnten Abhandlung ein Verfahren beschrieben ist, das der Ermittlung des Gehalts an wertlosen Kohlenwasserstoffen dienen soll, bildet eine andere, nicht minder wichtige Bestimmung, nämlich die des Citralgehalts, den Gegenstand der vorliegenden Arbeit.

Seitdem in den letzten Jahren das Citronenöl zeitweise enorme Preissteigerungen erfahren hat, ist dies Öl sowohl in seiner natürlichen, als auch in konzentrierter Form ganz besonders der Gegenstand ausgiebiger Fälschungen geworden. Als nächstliegendes Verfälschungsmittel speziell der konzentrierten Citronenöle kommt das Citral aus Lemongrasöl in Betracht. Da durch Zusatz von Fremdcitral der natürliche Citralgehalt dieser Öle erhöht wird, so bietet die quantitative Bestimmung des Citralgehaltes eine Möglichkeit, derartige Verfälschungen bei konzentrierten Citronenölen nachzuweisen.

---

[1]) Dies. Journ. [2] 89, 199—207 (1914).

Nun liegen aber bezüglich der Citralbestimmung gerade bei konzentrierten Citronenölen gewisse Schwierigkeiten vor. Zunächst ist zu beachten, daß im Citronenöl außer Citral auch noch andere Aldehyde bzw. Ketone enthalten sind, nämlich Octyl- und Nonylaldehyd, Citronellal und Methylheptenon. Selbstverständlich dürfen bei einer Bestimmung, durch die lediglich der Citralgehalt ermittelt werden soll, diese Stoffe nicht mitreagieren. Es war daher zunächst die Frage experimentell zu prüfen, welche Aldehydbestimmungsmethode bei konzentrierten Citronenölen zur ausschließlichen Ermittlung des Citralgehaltes geeignet sei.

Nach den Beobachtungen, die man am Lemongrasöl bei vergleichender Anwendung der Natriumsulfitbestimmungsmethode bezüglich des Citralgehaltes gemacht hat[1]), lag die Annahme nahe, daß auch bei den kenzentrierten Citronenölen die Natriumsulfitmethode nur den eigentlichen Citralgehalt anzeigen würde. Diese Vermutung hat sich, wie aus den nachstehenden Versuchen hervorgeht, als richtig erwiesen.

Als Versuchsmaterial zu den vergleichenden Citralbestimmungen benutzte ich

1. ein terpen- und sesquiterpenfreies Citronenöl eigener Darstellung von folgenden Eigenschaften:

Spezifisch schwer bei +15° . . . . . = 0,8985
Optisch drehend . . . . . = −2° 35′
Löslich in 60 prozent. Sprit (Tralles) . = 1 : 6, klar bleibend bei weiterem Zusatz des Lösungsmittels;

2. ein terpenfreies Citronenöl eigener Darstellung von folgenden Eigenschaften:

Spezifisch schwer bei +15° . . . . . = 0,8951
Optisch drehend . . . . . = −7° 10′
Lösung in 80 prozent. Sprit (Tralles) . = 1 : 1,4, klar bleibend bei weiterem Zusatz des Lösungsmittels;

3. eine Mischung A (dem terpen- und sesquiterpenfreien Citronenöl ungefähr nachgebildet):

65 % Citral,	2,5 % Nonylaldehyd,
2,5 „ Methylheptenon,	10 „ Terpineol,
2,5 „ Citronellal,	5 „ Geraniol,
2,5 „ Octylaldehyd,	10 „ Geranylacetat;

[1]) Bericht von Schimmel & Co., Oktober 1908, S. 76.

4. eine Mischung B (dem terpenfreien Citronenöl ungefähr nachgebildet):

75 % Mischung A,
25 „ Citronensesquiterpene (Citralgehalt 48,75 %).

An jedem dieser 4 Öle habe ich — unter genau gleichen Bedingungen — folgende Citralbestimmungsmethoden angewandt.

I. Die Natriumsulfitmethode von Burgess.[1]) 5 ccm Öl wurden im Cassiakölbchen mit ca. 25 ccm frisch hergestellter 40 prozent. Lösung von krystallisiertem Natriumsulfit versetzt. Dazu einige Tropfen Phenolphtaleinlösung. Unter häufigem Umschütteln in Wasserbade erwärmt. Die freiwerdende Natronlauge durch Zusatz kleiner Mengen 20 prozent. Essigsäure nahezu neutralisiert. (Die Flüssigkeit mußte stets schwach rot gefärbt bleiben.) Nach einer halben Stunde etwas neue Natriumsulfitlösung zugefügt. Nach völlig beendeter Umsetzung (keine Zunahme der Rotfärbung) Auffüllen mit Wasser und nach völligem Erkalten Resultat abgelesen.

II. Die Natriumbisulfitmethode von Schimmel & Co.[2]) 5 ccm Öl im Cassiakölbchen mit ca. 10 ccm 30 prozent. Natriumbisulfitlösung versetzt. Im Wasserbade erwärmt und geschüttelt. Meist, aber nicht immer, Erstarren der Masse. Nach und nach unter Schütteln weitere Natriumbisulfitlösung zugefügt. Dabei allmähliches, aber nie völliges Lösen der festen Partikel beobachtet. Nach etwa vierstündigem Erhitzen im Wasserbade mit heißem Wasser aufgefüllt und heiß (da sonst unmöglich infolge der Krystallabscheidung!) abgelesen. Trotzdem Ablesung sehr ungenau.

III. Die Natriumbisulfitmethode von Kremers und Brandel.[3]) 5 ccm Öl im Cassiakölbchen mit 25 ccm 30 prozent. Natriumbisulfitlösung versetzt und unter häufigem Schütteln $^3/_4$ Stunde lang in einem Wasserbade von $+60^0$ erwärmt. Dann mit Wasser von 60^0 Wärme aufgefüllt und abgelesen. Auf diese Weise meist klares Ablesen ermöglicht. Beim Erkalten Krystallabscheidung.

---

[1]) Analyst 29, 78 (1904).
[2]) Bericht von Schimmel & Co., Oktober 1890, S. 12.
[3]) Pharm. Review 22, 15, 72 (1904).

In der nachstehenden Tabelle sind die Ergebnisse zusammengestellt.

I. Methode (gesätt. Natriumsulfitlösung, ca. 1 stünd. Erhitzen im Wasserbade)	II. Methode (30 prozent. Natriumbisulfitlösung, ca. 4 stündiges Erhitzen im Wasserbad)	III. Methode (30 prozent. Natriumbisulfitlösung, ca. ¾ stünd. Erwärmen auf +60°)
1. Terpen- und sesquiterpenfreies Citronenöl:		
63 % Citral	ca. 81 % Citral	76 % Citral
63 „ „	„ 82 „ „	77 „ „
64 „ „	„ 83 „ „	77 „ „
64 „ „	„ 83 „ „	77 „ „
2. Terpenfreies Citronenöl:		
48 % Citral	ca. 61 % Citral	58 % Citral
48 „ „	„ 61 „ „	59 „ „
48 „ „	„ 62 „ „	59 „ „
49 „ „	„ 63 „ „	59 „ „
3. Mischung A (65 % Citral, 75 % Gesamtaldehyd-Ketongehalt):		
65 % Citral	ca. 78 % Citral	ca. 73 % Citral
66 „ „	„ 82 „ „	„ 75 „ „
66 „ „	„ 84 „ „	„ 76 „ „
66 „ „	„ 85 „ „	„ 76 „ „
4. Mischung B (48,75 % Citral, 56,25 % Gesamtaldehyd-Ketongehalt):		
49 % Citral	ca. 59 % Citral	ca. 55 % Citral
49 „ „	„ 60 „ „	57 „ „
50 „ „	„ 60 „ „	57 „ „
50 „ „	„ 62 „ „	ca. 58 „ „
Ablesung in allen Fällen sehr scharf	Ablesung in allen Fällen unscharf	Ablesung in den meisten Fällen ziemlich scharf

Aus obiger Zusammenstellung, speziell aus den vergleichenden Versuchen an den Mischungen A und B von bekanntem Citral- bzw. Aldehydketongehalt, ist ersichtlich, daß Methode I von Burgess für den eigentlichen Citralgehalt recht befriedigende Werte liefert. Da sie obendrein außerordentlich einfach und auch schnell ausführbar ist, so erfüllt sie meines Erachtens alle berechtigten Anforderungen. Im Interesse der Einheitlichkeit wäre es sehr zu wünschen, daß diese ausgezeichnete Methode zur Ermittlung des Citralgehaltes konzentrierter Citronenöle allgemein angewandt würde. Wohlgemerkt: kon-

zentrierter Citronenöle. Für die Bestimmung des Citralgehaltes des natürlichen Citronenöls ist diese Methode, die immerhin Fehler von 1—1½% zuläßt, nicht scharf genug.

Die Methode II ist zur Citralbestimmung in konzentrierten Citronenölen ganz unbrauchbar. Die erhaltenen Werte sind, wie vor allem die Versuche an den Mischungen A und B zeigen, viel zu hoch. Offenbar gehen außer Citral und den übrigen Aldehyden bzw. Ketonen auch noch andere sauerstoffhaltige Verbindungen (Geraniol?) bei der längeren Reaktionsdauer in die Bisulfitlösung über. Ganz ungenau sind auch die Ablesungen am graduierten Rohr, man muß sie, um überhaupt zu einem Resultat zu kommen, unmittelbar nach dem Auffüllen mit heißem Wasser vornehmen. Wartet man länger, so krystallisieren die Bisulfitverbindungen der aldehydischen Begleiter des Citrals so massenhaft im graduierten Rohr aus, daß eine Ablesung unmöglich ist.

Die Methode III liefert Werte, die — wie aus den Bestimmungen an den Mischungen A und B deutlich ersichtlich ist — dem Gesamtaldehyd- bzw. Ketongehalt recht nahe kommen. Zum Nachweis von Verfälschungen mit Fremdcitral bei konzentrierten Citronenölen ist diese Methode daher nicht geeignet. Immerhin kann man sie als eine wertvolle Ergänzung der Methode I von Burgess insofern gelten lassen, als ihr Mehrergebnis erkennen läßt, in welcher Menge die für das Citronenaroma so wichtigen aldehydischen bzw. ketonischen Begleiter des Citrals im untersuchten Öl enthalten sind. Von diesem Gesichtspunkte aus ist es zu empfehlen, für allgemeine Untersuchungszwecke neben der „Citralbestimmung nach Burgess“ auch die „Aldehydbestimmung nach Kremers u. Brandel“ bei konzentrierten Citronenölen in Anwendung zu bringen.

Ist in der Natriumsulfitmethode von Burgess der Weg gegeben, den wirklichen Citralgehalt konzentrierter Citronenöle zuverlässig zu bestimmen, so ist nunmehr zu erörtern, in welcher Weise die hiernach ermittelten Citralwerte die Frage zu entscheiden vermögen, ob Fälschung mit Fremdcitral vorliegt oder nicht.

Zunächst ist zu berücksichtigen, daß die konzentrierten Citronenöle insofern nicht einheitlich zusammengesetzt sind, als sie, je nach dem Grad ihrer Konzentration, wechselnde Mengen

von Kohlenwasserstoffen enthalten. Es ist ohne weiteres klar, daß ein konzentriertes Citronenöl mit beispielsweise 25% Kohlenwasserstoffgehalt einen geringeren natürlichen Citralgehalt aufweisen muß, als ein aus demselben naturellen Öl hergestelltes, völlig kohlenwasserstofffreies Citronenöl. Hieraus folgt, daß zur richtigen Bewertung des ermittelten Citralgehaltes stets der zugehörige Kohlenwasserstoffgehalt heranzuziehen ist. Mit anderen Worten: Die Citralbestimmung allein genügt nicht, es muß auch der Kohlenwasserstoffgehalt ermittelt werden.

Eine Methode zur Bestimmung des Kohlenwasserstoffgehalts konzentrierter Citronenöle ist in der eingangs erwähnten Abhandlung (Band 89 dieses Journals) ausführlich beschrieben worden. Das betreffende Verfahren besteht in der Isolierung der in verdünntem Alkohol bekanntlich schwer löslichen Kohlenwasserstoffe durch Behandlung des zuvor vom Citral befreiten Öles mit eiskaltem 51prozent. Sprit. Bezüglich der Einzelheiten sei auf die Abhandlung verwiesen. Von Belang für den vorliegenden Zweck ist, daß besagtes Verfahren die Bestimmung des Citralgehaltes nach der Burgessschen Methode bereits in sich schließt und damit beide Aufgaben, Citral- und Kohlenwasserstoffgehaltsbestimmung, gleichzeitig löst.

Es bleibt nun noch übrig, für die verschiedenen Konzentrationsgrade die zulässigen Citralhöchstwerte aufzustellen. Dazu ist nur nötig, den zulässigen Citralhöchstwert für das völlig kohlenwasserstofffreie, das „terpen- und sesquiterpenfreie" Citronenöl festzulegen. Aus diesem Wert lassen sich dann durch einfache Rechnung die zulässigen Höchstwerte für alle Konzentrationsgrade herleiten. Gestützt auf langjährige regelmäßige Beobachtungen möchte ich den zulässigen Citralhöchstgehalt beim terpen- und sesquiterpenfreien Citronenöl — ermittelt nach dem Natriumsulfitverfahren von Burgess — auf 66% festlegen. Der durchschnittliche Citralgehalt beträgt nach meinen Erfahrungen gegen 62%, dieser Durchschnittswert wurde jedoch zeitweise — z. B. in diesem Frühjahr — bis zu 6% unterschritten oder aber bis zu 4% überschritten,

[1]) Auch die Provenienz ist ohne Zweifel von Einfluß auf den Citralgehalt.

beispielsweise im Jahre 1913.[1]) Über 66% Citralgehalt habe ich bislang nicht beobachtet, schon 65% gehört zu den Seltenheiten.

Legen wir 66% als höchstzulässigen Citralgehalt beim völlig kohlenwasserstofffreien Citronenöl zugrunde, so gelangen wir zu nachfolgender Tabelle mit von 5 zu 5% fortschreitenden Kohlenwasserstoffgehalt:

Kohlenwasserstoffgehalt	Zulässiger Citralhöchstgehalt
0 %	66 %
5 „	62,7 „
10 „	59,4 „
15 „	56,1 „
20 „	52,8 „
25 „	49,5 „
30 „	46,2 „
35 „	42,9 „
40 „	39,6 „
45 „	36,3 „
50 „	33 „

Es kommen also auf je 5% Kohlenwasserstoffmehrgehalt 3,3% Citralmindergehalt, bzw. pro 1% Kohlenwasserstoff −0,66% Citral. Danach läßt sich für jeden Bedarf die Tabelle vervollständigen. Als eine praktische Bestätigung für die Richtigkeit dieser Tabelle kann ich die Beobachtungen anführen, die ich bezüglich des Citral- und Kohlenwasserstoffgehaltes terpenfreier Citronenöle eigener Fabrikation machen konnte: einem Kohlenwasserstoffgehalt von 20—25% entsprach ein natürlicher Citralgehalt von durchschnittlich 50 bzw. 47%; über 53% habe ich bei diesen Ölen nie beobachtet.

Um praktisch zu erproben, inwieweit es an der Hand vorstehender Tabelle möglich ist, mit Hilfe von Citral- und Kohlenwasserstoffbestimmungen Verfälschungen mit Fremdcitral bei konzentrierten Citronenölen nachzuweisen, habe ich einige Versuche gemacht. Hierzu benutzte ich zunächst ein terpen- und sesquiterpenfreies Citronenöl eigener Darstellung von folgenden Eigenschaften:

Spezifisch schwer bei +15° . . . . . = 0,8993
Optisch drehend . . . . . = −2° 10′
Löslich in 60 prozent. Sprit (Tralles) . = 1 : 6, klar bleibend bei weiterem Zusatz des Lösungsmittels
Citralgehalt (nach Burgess) . . . . = 62,5 %
Kohlenwasserstoffgehalt = nicht meßbare Spuren.

Diesem Öl fügte ich 20% Citral aus Lemongrasöl zu. Die Eigenschaften des Öles waren nun folgende.

Spezifisch schwer bei +15° . . . . = 0,8979
Optisch drehend . . . . . = −1°40′
Löslich in 60 prozent. Sprit (Tralles) . = 1:5,8, klar bleibend bei weiterem Zusatz des Lösungsmittels
Citralgehalt (nach Burgess) . . . . = 69%
Kohlenwasserstoffgehalt = nicht meßbare Spuren.

Bis auf den Citralgehalt weist dies stark verfälschte Öl, wie ersichtlich, nur sehr geringe Abweichungen gegenüber dem ursprünglichen unverfälschten Öl auf. An der Hand der obigen Tabelle mußte ich zu folgendem Schluß gelangen: Das Öl ist mit Fremdcitral gefälscht, denn der vorgefundene Citralgehalt (69%) überschreitet um 3% die für ein kohlenwasserstofffreies Citronenöl zulässige Höchstgrenze von 66%. Um rechnerisch zu finden, welches hiernach das Mindestmaß der Fälschung ist, muß ich natürlich von der Annahme ausgehen, daß das Öl in noch ungefälschtem Zustande 66% Citral (und nicht, wie es tatsächlich der Fall war, 62,4%) enthielt. Ich substrahiere nun 66 von 100 = 34 und 69 von 100 = 31. Aus der Gleichung 34:66 = 31:x ermittle ich x = 60. Diese letztere Zahl gibt an, wie viel Prozent natürliches Citral im gefälschten Öl enthalten sind. Indem ich sie von 69 abziehe, erhalte ich das Mindestmaß der Fälschung, 9%.

An zweiter Stelle benutzte ich ein normales, lediglich terpenfreies Citronenöl eigener Fabrikation von folgenden Eigenschaften:

Spezifisch schwer bei +15° . . . . = 0,8971
Optisch drehend . . . . . = −6°55′
Löslich in 80 prozent. Sprit (Tralles) . = 1:1,2, klar bleibend bei weiterem Zusatz des Lösungsmittels
Citralgehalt (nach Burgess) . . . . = 51%
Kohlenwasserstoffgehalt . . . . . = 21% (im Mittel von zwei Bestimmungen).

Auch diesem Öl setzte ich nun 20% Citral aus Lemongrasöl zu. Das Öl erhielt dadurch folgende Eigenschaften:

Spezifisch schwer bei +15° . . . . = 0,8962
Optisch drehend . . . . . = −5°40′
Löslich in 80 prozent. Sprit (Tralles) . = 1:0,9, klar bleibend bei weiterem Zusatz des Lösungsmittels
Citralgehalt (nach Burgess) . . . . = 61%
Kohlenwasserstoffgehalt . . . . . = 15,5%.

Auf Grund der Tabelle mußte ich folgendermaßen gutachten: Das Öl ist mit Fremdcitral gefälscht, denn bei 15,5% Kohlenwasserstoffgehalt dürfte es nicht über 56% Citral enthalten. Ich bilde nun wieder die Differenzen $100 - 56 = 44$ und $100 - 61 = 39$. Aus der Gleichung $44 : 56 = 39 : x$ ermittle ich $x = 49{,}63$. Dies ist der höchstmögliche Prozentgehalt an natürlichem Citral im gefälschten Öl. Das Mindestmaß der Fälschung beträgt mithin $61 - 49{,}63 = 11{,}37\%$.

Das Resultat dieser beiden Versuche ist, daß die groben Fälschungen wirklich erkannt sind, wenngleich nicht in ihrem tatsächlichen Umfang, sondern nur etwa zur Hälfte davon. Wäre der natürliche Citralgehalt der beiden zu den Versuchen benutzten naturellen Öle höher gewesen, etwa 65% bzw. 53%, so wäre das nach obigem Schema rechnerisch ermittelte Mindestmaß der Fälschung der Wahrheit noch näher gekommen. Wäre jedoch der natürliche Citralgehalt der benutzten beiden Öle niedriger gewesen — z. B. beim terpen- bzw. sesquiterpenfreien Öl nur 56% und beim terpenfreien Öl bei 21% Kohlenwasserstoffgehalt nur 44% —, so wären beide Fälschungen bei richtiger Analysierung überhaupt nicht als solche erkannt worden. Denn der Citralgehalt des gefälschten terpen- und sesquiterpenfreien Citronenöles hätte 64%, der des gefälschten terpenfreien Citronenöles, bei 16,8% Kohlenwasserstoffgehalt, 55,2% betragen, beides Werte, die gerade noch innerhalb der erlaubten Grenzen liegen. Das ist nun nicht zu ändern. Denn wo immer es sich um analytische Methoden handelt, die der Aufdeckung von Fälschungen dienen, soll der Satz gelten: lieber zehn Sünder schonen, als einen Gerechten kränken. Im übrigen dürfte bei 20% Zusatz von Fremdcitral gerade die Grenze für solche Fälle liegen, bei denen unter den eben skizzierten Umständen die tatsächliche Fälschung unerkannt bleibt: Zusätze über 20% Fremdcitral dürften bei richtigem Arbeiten wohl stets als Fälschungen aufgedeckt werden. Als Fälschungsobjekte unter den konzentrierten Citronenölen kommen aus naheliegenden Gründen hauptsächlich das von den Terpenen und Sesquiterpenen befreite, sowie das lediglich terpenbefreite Öl in Betracht; wenigstens sind nur bei ihnen grobe Fälschungen mit Fremdcitral zu gewärtigen. Bei den Ölen niedrigerer Konzentrationsgrade verbietet schon der Umstand einen starken

Fremdzitralzusatz, daß dadurch das pronzentual schwächere Citronenaroma — die Summe der sauerstoffhaltigen Verbindungen — vom Fremdcitral erdrückt würde. Bei der Nutzanwendung dieser Citral–Kohlenwasserstoffbestimmungsmethode an Ölen des Handels konnte ich mich daher beschränken auf solche Präparate, denen ihre Fabrikanten die Bezeichnung „terpenfrei" oder „sesquiterpenfrei" oder „terpen- und sesquiterpenfrei" gegeben hatten. Daß diese Bezeichnungen mit dem vorgefundenen Kohlenwasserstoffgehalt oft genug in Widerspruch standen, darauf habe ich in der Abhandlung über die neue Kohlenwasserstoffgehaltsbestimmung bereits mehrfach hingewiesen.

Ich beginne mit einem Citronenöl vom englischen Markte, das als „terpenfrei" bezeichnet war und den Stempel der Fälschung am deutlichsten trug:

Spezifisch schwer bei +15° . . . . . = 0,8982
Optisch drehend . . . . . = +4°4′
Löslich in 69 prozent. Sprit (Tralles) . = 1 : 4, klar bleibend bei weiterem Zusatz des Lösungsmittels
Citralgehalt (nach Burgess) . . . . = 79 %!
Kohlenwasserstoffgehalt . . . . . = 13,4 %!
Optische Drehung der Kohlenwasserstoffe = +16°0′!

Gutachten: Bei 13,4 % Kohlenwasserstoffgehalt dürfte das Öl nicht über 57,15 % Citral enthalten. Das Mindestmaß der Fälschung, rechnerisch ermittelt, beträgt 50,59 % Fremdcitral!

Fast den gleichen Grad allergröbster Fälschung zeigt ein als „terpen- und sesquiterpenfrei" bezeichnetes Citronenöl vom deutschen Markt:

Spezifisch schwer bei +15° . . . . . = 0,8993
Optisch drehend . . . . . = −1°20′
Löslich in 60 prozent. Sprit (Tralles) . = 1 : 6,6, klar bleibend bei weiterem Zusatz des Lösungsmittels
Citralgehalt (nach Burgess) . . . . = 81 %
Kohlenwasserstofigehalt . . . . . = Spuren.

Gutachten: Das Öl dürfte nicht über 66 % Citral enthalten. Das Mindestmaß der Fälschung, rechnerisch ermittelt, beträgt 44,12 % Fremdcitral!

Ein anderes Öl vom deutschen Markt, anscheinend italienischer Fabrikation, besaß folgende Eigenschaften:

Spezifisch schwer bei +15°	= 0,9008
Optisch drehend	= −3° 15′
Löslich in 69 prozent. Sprit (Tralles) .	= 1 : 3,1, klar bleibend beim weiteren Zusatz des Lösungsmittels
Citralgehalt (nach Burgess)	= 71 % !
Kohlenwasserstoffgehalt	= 8 %.

Das Öl trug die Bezeichnung „terpenfrei, auch sesquiterpenfrei"; daß es bei 8% Kohlenwasserstoffgehalt diese Bezeichnung nicht verdient, braucht nicht hervorgehoben zu werden.

Gutachten: Bei 8% Kohlenwasserstoffgehalt dürfte das Öl nur 60,72% Citral enthalten. Das Mindestmaß der Fälschung, rechnerisch ermittelt, beträgt 26,12% Fremdcitral!

Ein aus England bemustertes Öl mit der Bezeichnung „terpenfrei" gab folgende Daten:

Spezifisch schwer bei +15°	= 0,8958
Optisch drehend	= −5° 45′
Löslich in 80 prozent. Sprit (Tralles) .	= 1 : 0,9, klar bleibend beim weiteren Zusatz des Lösungsmittels
Citralgehalt (nach Burgess)	= 57 %
Kohlenwasserstoffgehalt	= 21 %.

Gutachten: Bei 21% Kohlenwasserstoffgehalt dürfte das Öl nicht über 52,14% Citralgehalt aufweisen. Das Mindestmaß der Fälschung, rechnerisch ermittelt, beträgt 10,16% Fremdcitral.

Endlich will ich noch ein Öl, sehr wahrscheinlich italienischer Fabrikation, anführen, das als „terpen- und sesquiterpenfrei" bemustert war:

Spezifisch schwer bei +15°	= 0,9012
Optisch drehend	= −2° 7′
Löslich in 69 prozent. Sprit (Tralles) .	= 1 : 16, klar bleibend beim weiteren Zusatz des Lösungsmittels
Citralgehalt (nach Burgess)	= 66 %
Kohlenwasserstoffgehalt	= ca. 5 %.

Gutachten: Bei 5% Kohlenwasserstoffgehalt dürfte das Öl nur 62,7% Citral enthalten. Das Mindestmaß der Fälschung,

rechnerisch ermittelt, beträgt 8,85% Fremdcitral. — Die Bezeichnung „terpen- und sesquiterpenfrei" führt auch dieses Öl mit Unrecht.

Ich will nicht unerwähnt lassen, daß die Mehrzahl der hier aufgeführten Öle sich schon durch ihren abnorm niedrigen Preis verdächtig gemacht hatten. Außer obigen grob gefälschten Ölen habe ich aber noch eine Reihe von solchen angetroffen, bei denen mir die Fälschung nicht absolut sicher erscheint. Auf jeden Fall habe ich die Überzeugung gewonnen, daß die Verfälschung mit Fremdcitral weit mehr betrieben wird, als man wohl allgemein annimmt, und daß es höchste Zeit ist, diesem Treiben einen Riegel vorzuschieben.

Mitteilung aus dem pharmazeutischen Institut der Universität Breslau.

51. Über das Isovalin.

Ein Beitrag zur Lehre der Razemisation;

von

J. Gadamer.

Unter dem Titel „Über Verwandlungen der d-α-Aminomethyläthylessigsäure" hat Herr Emil Fischer mit Richard von Grävenitz in den Annalen der Chemie[1]) eine Studie veröffentlicht, welche einen wertvollen Beitrag zur Kenntnis der Theorie der Razemisation bedeutet; denn er stellt fest, daß diese Verbindung, welche von F. Ehrlich[2]) als Isovalin bezeichnet worden ist, im Gegensatz zu dessen Angaben gegen die gewöhnlichen Razemisierungsmittel recht beständig ist, indem sie sowohl für sich in wäßriger Lösung als auch bei Gegenwart von Natronlauge längere Zeit auf 100° erhitzt, keine Veränderung im optischen Verhalten erleidet. Damit hat Herr Emil Fischer experimentell bewiesen, was ich auf Grund meiner in diesem Journal[3]) veröffentlichten Theorie der Razemisation, Substitution und Waldenschen Umkehrung als wahrscheinlich vorausgesehen habe. Im Anschluß an die Erörterung der von H. D. Dakin bearbeiteten Uramidosäuren und Hydantoine habe ich (S. 324) geschrieben: „Ob das ähnlich gebaute Isovalin von Felix Ehrlich, wie dieser annimmt, razemisierbar ist, wird im Einverständnis mit ihm durch mich einer Nachprüfung unterzogen." Herrn Emil Fischer ist offenbar diese Stelle entgangen, da er sonst wohl kein Interesse daran gehabt hätte, mir in meiner Veröffentlichung, die aus äußeren Gründen noch nicht erfolgt ist, zuvorzukommen.

Bei der Bearbeitung des Gegenstandes, welche Herr Rukop unter meiner Leitung vor etwa $2^1/_2$ Semestern begonnen hat,

[1]) Ann. Chem. 406, 1 (1914). [2]) Biochem. Zeitschr. 8, 455 (1908).
[3]) Dies. Journ. [2] 87, 312 (1913).

sind wir im wesentlichen zu denselben Resultaten gelangt, welche Herr Emil Fischer mitteilt. In der Darstellung des Isovalins sind wir den Angaben von Felix Ehrlich gefolgt. Zur Aufspaltung der razemischen Verbindung in die optischen Antipoden haben wir die Formylverbindung in das Chininsalz verwandelt und durch fraktionierte Krystallisation ein in wäßriger[1]) Lösung linksdrehendes Formyl-Isovalin in reinem Zustande erhalten. Da das daraus gewonnene Isovalin rechts dreht, ist diese Formylverbindung genetisch als d-Formyl-Isovalin zu bezeichnen.

Das spezifische Drehungsvermögen des reinsten d-Isovalins fanden wir zu $[\alpha]_D^{20} = +10{,}75°$, während wir das l-Isovalin nur auf $[\alpha]_D = -7{,}9°$ bringen konnten. Der für die d-Verbindung beobachtete Wert stimmt gut mit dem von Emil Fischer zu $+11{,}0°$ ($\pm 0{,}2$) ermittelten überein. Die kleine Differenz liegt bei dem uns zur Verfügung stehenden Polarisationsapparat innerhalb der Ablesungsfehler. Da wir die Spaltung mit Chinin, Emil Fischer und von Grävenitz mit Brucin vorgenommen haben, darf der beobachtete Wert als Endwert bezeichnet werden.

Wir haben nun versucht, das d-Isovalin nach den üblichen Methoden zu razemisieren, haben aber weder beim Erhitzen in wäßriger Lösung auf 100° noch mit Barytwasser oder Salzsäure auf ca. 160° eine Verringerung des Drehungsvermögens beobachten können. Wir haben also dem aktiven Isovalin noch schärfer zugesetzt als Emil Fischer und sind doch zu demselben Ergebnis gelangt.

Des weiteren haben wir das aktive Isovalin, und zwar zunächst nur das nicht ganz reine l-Isovalin mit salpetriger Säure und mit Nitrosylbromid behandelt. Wie Emil Fischer haben wir beobachtet, daß das Isovalin sehr träge reagiert, und daß Nitrosylbromid nur eine inaktive Bromverbindung liefert. Hingegen haben wir, abweichend von Emil Fischer, der stets nur inaktive Produkte erhielt, durch Einwirkung von salpetriger Säure auf l-Isovalin dreimal eine rechtsdrehende Säure und nur bei der bisher einmal erfolgten Nitrosierung des d-Isovalins eine inaktive Säure bekommen. Die Ausbeuten waren aber so schlecht, daß noch nicht mit Sicherheit gesagt werden kann, ob die beobachtete Rechtsdrehung der entstandenen Oxysäure

[1]) Nach Emil Fischer dreht dieses Formylisovalin in alkalischer Lösung nach rechts.

oder einem Nebenprodukt zuzuschreiben ist. Jedenfalls entstehen „Nebenprodukte“ in solchem Umfange, daß die Bildung der Oxysäure dagegen stark zurücktritt. Es wird daher von großem Interesse sein, die Natur der Nebenprodukte aufzuklären, da sie vermutlich einen Einblick in den Reaktionsmechanismus gewähren werden. Ich hoffe, daß uns die Weiterbearbeitung des Gegenstandes, die durch die Zeitverhältnisse unterbrochen ist, nunmehr überlassen bleiben wird.

Im Anschluß möchte ich auf einen Irrtum hinweisen, der mir in meiner in diesem Journal[1]) publizierten Arbeit „Über die Razemisation der Tropasäuren usw.“ untergelaufen ist und auf den ich von Herrn Professor R. Stoermer-Rostock durch einen Brief vom 3. Mai 1913 freundlichst aufmerksam gemacht worden bin. Seite 380 habe ich geschrieben: „Wir dürfen daraus schließen, daß auch die beiden β-Bromzimtsäuren bei der Reduktion dieselbe Zimtsäure würden geben müssen.“ Nun ist aber von Arthur Michael nachgewiesen worden, daß die höher schmelzende β-Bromzimtsäure (159°—160°) bei der Reduktion Allozimtsäure, die niedriger schmelzende (134° bis 135°) gewöhnliche Zimtsäure liefert.[2]) Meine a. a. O. stehenden weiteren Ausführungen treffen daher auch nicht für die Bromzimtsäuren zu, bei denen vermutlich starke Bündel von Affinitätsstrahlen vom Brom nach den Wasserstoffatomen der Phenylgruppe gerichtet sind, sondern nur für die β-Chlorcrotonsäuren und vielleicht überhaupt nur für aliphatische Säuren. Die Frage der Konstitution der β-Bromzimtsäuren ist zurzeit noch offen.

Experimenteller Teil.

Von Ernst Rukop.

Darstellung des Formylisovalins.

Nach der Formylierungsmethode von E. Fischer[3]) wurden 30 g fein zerriebenes Isovalin mit 40 g wasserfreier Ameisensäure im Wasserbade 3 Stunden lang erhitzt, wobei der Kolben mit einem zur Kapillare ausgezogenen Glasrohre verschlossen war. Die Säure wurde unter vermindertem Druck möglichst

[1]) Dies. Journ. [2] 87, 312 (1913). [2]) Ber. 34, 3840 (1901).
[3]) Ber. 39, 2322 (1906).

vollständig abdestilliert und der zurückbleibende, dicke, mit wenig Krystallnadeln durchsetzte Sirup noch einmal auf dieselbe Weise mit 45 g wasserfreier Säure behandelt. Es resultierte eine Krystallmasse, welche mit sehr wenig Eiswasser angerührt wurde. Nach dem Absaugen blieben auf der Platte 27 g eines krystallinischen Pulvers zurück, welches aus warmem Wasser umkrystallisiert wurde. Es wurden 20 g eines gut krystallisierenden Körpers gewonnen. Die Mutterlaugen wurden mit der abgesaugten Lösung vereinigt, zur Trockne gebracht und aufs neue formyliert.

Das Formylisovalin, $C_6H_{11}O_3N$, bildet weiße, derbe Krystallnadeln und schmilzt bei 167° (unkorr.); es ist krystallwasserfrei. In 10 ccm Wasser lösen sich bei 15° 0,3836 g. Durch längeres Kochen mit Wasser kann die Formylgruppe völlig abgespalten werden.

Angewandt 0,1713 g Formylisovalin.
Gefunden 0,3113 g CO_2 = 49,6% C und 0,1179 g H_2O = 7,7% H.
Berechnet 49,6% C und 7,58% H.

Zur Spaltung des r-Formylisovalins wurde das Brucin-, Cinchonin- und Chininsalz dargestellt. Nur das letztere führte zum Ziele.

20 g r-Formylisovalin wurden in 400 ccm warmem Alkohol gelöst und mit 52,2 g Chinin versetzt; es entstand eine klare Lösung, welche bald nach dem Erkalten weiße Krystallnadeln fallen ließ. Überläßt man die Lösung 2 Tage lang sich selbst, so kann man die Hälfte des berechneten Salzes auskrystallisiert finden, doch ist nur der zuerst sich ausscheidende Teil optisch aktiv.

Zur Trennung der beiden aktiven Komponenten wurden daher die aus einer Lösung von 20 g r-Formylisovalin + 52,2 g Chinin in 400 ccm Alkohol nach Verlauf von etwa 2 Stunden ausgefallenen 15 g Krystalle scharf abgesaugt und zweimal aus warmem Alkohol umkrystallisiert. Die erhaltenen 12 g Reinprodukt wurden in 30 g Wasser suspendiert, mit 15 ccm verdünnter Schwefelsäure angesäuert und der Perforation mit Äther unterworfen. Nach dem Verdunsten des Äthers blieb ein rein weißes, nur an den oberen Rändern schwach gelblich gefärbtes Formylisovalin zurück, das vorsichtig aus warm gesättigter wäßriger Lösung umkrystallisiert wurde. Die Lösungen

dieses Körpers in Wasser lenkten den polarisierten Lichtstrahl bei mehreren Versuchen verschieden stark nach links ab. Da angenommen wurde, daß diese Verschiedenheit auf der leichten Abspaltbarkeit der Formylgruppe beruhe, wurde eine Lösung von 1,5510 g in 50 ccm Wasser sofort der polarimetrischen Untersuchung unterworfen. Im 4 dm-Rohr wurde eine Ablenkung von $-0{,}9^0$ (18^0) beobachtet, woraus sich $[\alpha]_D^{18} = -7{,}2^0$ berechnet. Nach je einstündigem Erwärmen auf dem schwach siedenden Wasserbade sank der Winkel nacheinander auf $-0{,}68^0$, $-0{,}35^0$, $-0{,}03^0$, um schließlich $+0{,}18^0$ zu betragen. Dann wurde die Beobachtung unterbrochen.

Der optische Antipode des zuerst erhaltenen Chininsalzes konnte aus den braunen Mutterlaugen in nicht völliger optischer Reinheit erhalten werden.

Abspaltung der Formylgruppe.

10 g linksdrehendes Formylisovalin (d-Verbindung) wurden mit 50 ccm verdünnter Salzsäure eine Stunde lang am Rückflußkühler gekocht und der größte Teil der Säure bei vermindertem Druck abdestilliert. Der Rückstand wurde mit Bleioxyd gekocht, nach dem Erkalten filtriert und das Filtrat zur Entfernung des Bleis mit Schwefelwasserstoff behandelt. Durch Fällen der heiß gesättigten, wäßrigen Lösung mit absolutem Alkohol konnte rechtsdrehendes Isovalin erhalten werden. Die diesem zugrunde liegende Formylverbindung wurde daher d-Formylisovalin genannt.

0,7999 g d-Isovalin, zu 20 ccm Wasser gelöst, lenken den polarisierten Strahl bei 20^0 um $+0{,}86^0$ ab, woraus sich $[\alpha]_D^{20} = +10{,}75^0$ berechnet.

Das höchstdrehende l-Isovalin, aus rechtsdrehender l-Formylverbindung erhalten, drehte $[\alpha]_D = -7{,}9^0$.

Razemisierungsversuche.

1. Eine Lösung von 1 g d-Isovalin in 20 ccm Wasser wurde 6 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht. Eine Veränderung des Drehungsvermögens konnte nicht konstatiert werden.

2. 0,8 g d-Isovalin wurden in einem Porzellanbecher mit 2,5 g krystallisiertem Baryumhydroxyd und 30 ccm Wasser im Autoklaven 4 Tage lang auf 150—160^0 erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde filtriert und in das Filtrat Kohlensäure geleitet. In der vom gebildeten Baryumcarbonat befreiten Lösung wurden die letzten Spuren Baryum vorsichtig

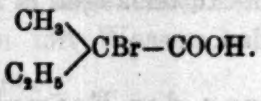
durch verdünnte Schwefelsäure gefällt, die Lösung eingeengt und das Isovalin durch absoluten Alkohol gefällt.

0,5004 g, zu 20 ccm Wasser gelöst, drehen im 2 dm-Rohr bei 18° und Natriumlicht +0,55°. Daraus berechnet sich $[\alpha]_D^{18°} = +11°$.

3. 0,5 g d-Isovalin wurden in 3,5 ccm n/1 Salzsäure in einem 25 ccm-Kölbchen gelöst und bei 15° bis zur Marke aufgefüllt. Drehung im 2 dm-Rohr = +0,25° ($[\alpha]_D = +6{,}25°$). Die Lösung wurde in ein Bombenrohr gefüllt und 7 Stunden lang auf 160—180° erhitzt. Das Drehungsvermögen hatte sich dadurch nicht verändert.

Nach weiterem Zusatz von 5 ccm rauchender Salzsäure betrug der Drehungswinkel +0,15° und wurde nach 5stündigem Erhitzen im Bombenrohr in der gleichen Höhe wiedergefunden.

Darstellung der Methyläthylbromessigsäure,



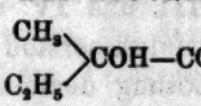
In 14 ccm Bromwasserstoffsäure von 10% wurden 2,5 g l-Isovalin ($[\alpha]_D = -7{,}9°$) langsam eingetragen, wobei die Lösung in einem Kochsalzeisgemisch gekühlt wurde. Es entstand eine farblose Lösung, in die aus einem Tropftrichter 2,5 g Brom zugetropft und ein starker Strom von Stickoxyd eingeleitet wurde. Ein Rührwerk hielt die — immer noch im Kältegemisch befindliche — Lösung in ständiger Bewegung. Nach einer Stunde wurde die Gaszufuhr unterbrochen und es zeigte sich, daß in der grün gewordenen Flüssigkeit hellbraune Öltröpfchen schwammen. Nachdem noch 1,3 g Brom eingetropft und noch $1^1/_2$ Stunde lang Stickoxyd eingeleitet worden war, wurde die Flüssigkeit ausgeäthert, die ätherische Lösung über Natriumsulfat getrocknet und der Äther abgedunstet. Da Dämpfe von Stickstoffdioxyd auftraten, wurde das Reaktionsprodukt, ein dicker Sirup, 8 Tage lang im Vakuumexsiccator über Ätzkalk aufbewahrt. Nach dieser Zeit war auch der Geruch nach Stickstoffdioxyd fast völlig verschwunden. Nun wurde die Substanz mit Äther in ein Anschützkölbchen gespült und der Äther im Wasserbade verdunstet. Bei der Destillation im Vakuum von 5 mm ging unter 60° eine farblose Flüssigkeit über, die sehr stark nach Fruchtäther roch. Am nächsten Tage fanden sich in dem firnißartig dick gewordenen, schwach gelb gefärbten Rückstand sehr kleine Krystalle. Nun wurde die Vorlage möglichst gut von dem übergegangenen Anteile

befreit und eine erneute Destillation bei 0,5 mm Vakuum unternommen. Zwischen 94°—97° ging 1,2 g einer gelblichen Flüssigkeit über, welche bald eindickte und am nächsten Morgen zum großen Teil krystallisiert war. Die durch schwaches Anwärmen wieder verflüssigte Substanz wurde in ein Schälchen gegossen und wochenlang im Vakuumexsiccator über Phosphorsäureanhydrid aufbewahrt, ohne daß sie wieder zur Krystallisation gebracht werden konnte. Eine Lösung in verdünntem Alkohol (1,2/20) lenkte die Ebene des polarisierten Lichtstrahles nicht ab.

Verwandlung der Brom- in die Oxysäure.

1 g der so erhaltenen Säure wurde mit 50 ccm n/1 Kalilauge (wäßrig) versetzt und 3 Tage lang bei 37—40° aufbewahrt. Nach dieser Zeit wurde mit Schwefelsäure schwach angesäuert und die entstandene Bromwasserstoffsäure durch Silbersulfat entfernt. Das Filtrat wurde mit Äther geschüttelt, die ätherische Lösung durch Natriumsulfat getrocknet und der Äther verdunstet. Es blieb eine gelb gefärbte Krystallmasse zurück, die noch nicht weiter untersucht worden ist.

Darstellung der α-Oxymethyläthylessigsäure aus Isovalin[1]),



1. 1 g l-Isovalin ($[\alpha]_D = -7{,}9°$) wurde in 16 ccm n/1 Schwefelsäure gelöst. In die auf 0° abgekühlte Lösung wurde eine konzentrierte, wäßrige Lösung von 0,9 g Natriumnitrit im Laufe einer Stunde unter öfterem Umschütteln eingetropft. Nachdem die Flüssigkeit 4 Stunden lang gestanden hatte, war anscheinend die an sich schwache Gasentwicklung beendet. Durch Schütteln der mit Schwefelsäure übersättigten Lösung mit Äther wurde die Oxysäure isoliert. Nach Verdampfung des Äthers bei mäßiger Wärme blieb eine stark nach salpetriger Säure riechende, gelblich gefärbte Flüssigkeit zurück, welche in wäßriger Lösung optisch inaktiv war. Durch Kochen mit überschüssigem Zinkcarbonat wurde das Zinksalz dargestellt.

[1]) Vgl. E. Fischer, Ber. 41, 2, 2891.

Die vom ungelösten Carbonat befreite Lösung ließ nach dem Einengen 0,078 g leidlich gut krystallisiertes Salz fallen. —

2. Die Darstellung wurde aus gleichem Isovalin wiederholt, mit dem Unterschied, daß vor dem Durchschütteln mit Äther Harnstoff hinzugefügt wurde, bis keine Gasentwicklung mehr auftrat. Die ätherische Lösung ließ 1,1 g eines ziemlich dickflüssigen Körpers zurück, welcher, in ca. 5 ccm Wasser gelöst[1]), im $^1/_2$ dm-Rohr den polarisierten Lichtstrahl um 0,2—0,3° nach rechts ablenkte. Auch hier wurde durch Kochen mit überschüssigem Zinkcarbonat eine sehr schlechte Ausbeute an Zinksalz (II) erzielt.

3. Auch bei einer dritten Darstellung der Oxysäure, genau wie bei der zweiten, erhielt ich einen gleich stark drehenden Körper, welcher durch eine berechnete Menge fein geschlämmtes Zinkcarbonat unter gelindem Erwärmen in das Zinksalz III verwandelt werden sollte. Doch zeigte sich, daß bei weitem weniger Zinkcarbonat zur Salzbildung erforderlich war. Die Ausbeute war wiederum schlecht.

4. 1,0071 g optisch unreines l-Isovalin von $[\alpha]_D = -5°$ lieferte (wie bei 2. dargestellt) eine Oxysäure, welche, in 5 ccm Wasser gelöst, im $^1/_2$ dm-Rohr +0,2° drehte. Die Verwandlung in das Zinksalz IV ging gleich wenig gut von statten.

5. Die Zinksalze II, III und IV wurden vereinigt und durch Zerlegen mit Schwefelwasserstoff die krystallisierende Oxysäure isoliert. Eine Lösung derselben in Wasser drehte im $^1/_2$ dm-Rohr +0,2° (Konzentration nicht mehr bekannt).

6. Eine Oxysäure, welche aus reinem d-Isovalin dargestellt worden war, krystallisierte beim Verdunsten des Äthers; ihre Lösung in verdünntem Alkohol drehte nicht.

Versuche mit dem Methylester des aktiven Isovalins sind zwar bereits begonnen worden, haben aber noch nicht zu einem eindeutigen Resultat geführt.

---

[1]) Einige ölige, nicht lösliche Teilchen wurden abfiltriert.

Versuch einer Theorie der Trockendestillation von Holz. I.;

von

Peter Klason.

In einer früheren Arbeit[1]) ist über vergleichende Destillationsversuche mit den wichtigsten Holzarten, Kiefer, Fichte, Birke und Buche, sowie Cellulose von diesen Holzarten, berichtet worden. Aus ihnen ergab sich unter anderem, daß zwei der wichtigsten Produkte der Trockendestillation, Methylalkohol und Essigsäure, ersterer ausschließlich, letztere teilweise von dem Ligningehalt des Holzes herrühren. Den thermischen Verlauf der Verkohlung versuchte man dadurch festzustellen, daß man ein vollständiges Wärmebilanzkonto für die Verkohlung aufstellte. Für Birkenholz z. B. enthielt dieses bei 0° ein Defizit auf der Seite der Verkohlungsprodukte von nicht weniger als 439,6 Kal., die also die Reaktionswärme der Destillation darstellen würden. Da die Reaktion jedoch in Wirklichkeit bei ungefähr 275° vor sich ging, muß hiervon die Wärme abezogen werden, die dazu verbraucht wird, die Reaktionsprodukte auf diese Temperatur zu erhöhen, vermindert um die Wärme, die nötig ist, um das Holz auf dieselbe Temperatur zu erhöhen, welche Wärme zu 243,6 — 93,3 = 150,3 Kal. berechnet wurde. Die bei der Destillation freigemachte Wärme war also 439,6 — 150,3 = 289,3 Kal., was 5,9% der Verbrennungswärme des Holzes ausmachte. Es entspricht dies einer Temperaturerhöhung von über 800°. In Wirklichkeit hat man sie wohl nicht einige Dekaden Grade übersteigen sehen, aber die Unsicherheit der spezifischen Wärme bei so hoher Temperatur und der Wärmeableitung schien das erhaltene Resultat wenigstens nicht undenkbar zu machen. Folgender Umstand dürfte jedoch die Annahme eines Freimachens so großer Wärmemengen als unmöglich erweisen. Wenn nämlich

[1]) Klason, v. Heidenstam und Norlin, Teoretiska undersökningar rörande kolning af ved I och II, Arkiv f. kemi, Bd. 3, Nr. 1 und Nr. 10. Z. angew. Chem. 1909, S. 1205 u. 1910, S. 1252.

die Wärme, die beim Verkohlen frei wird, größer wäre als die, welche für die Erhöhung der Temperatur des Holzes auf den Verkohlungspunkt verbraucht wird, so würde in einem Ofen, in welchem eine größere Menge Holz durch zugeführte Wärme vollständig ausgetrocknet worden wäre, die zu Anfang des Verkohlens an einem Punkte freigemachte Wärme unbedingt akkumuliert werden, so daß schließlich ein größerer oder geringerer Teil wirklich die genannte hohe Temperatur erreichen würde, wobei die Reaktion mit fast explosionsartiger Geschwindigkeit verlaufen müßte, was bestimmt aller Erfahrung widerstreitet. Die freigemachte Wärme kann daher vermutlich ihrem Betrage nach nicht einmal so groß sein wie die, welche dazu verbraucht wird, um die Temperatur des Holzes auf den Verkohlungspunkt zu erhöhen, was nicht 100 Kal. übersteigen dürfte. Betreffs dieses Punktes war daher eine erneute Untersuchung vonnöten.

Die vorliegende Arbeit verfolgt indessen noch einen anderen Zweck. Man hat bisher keine Theorie gehabt, die als Anhaltspunkt bei den Versuchen hätte dienen können. Ohne eine solche kann man wohl zu Kenntnissen betreffs jedes einzelnen Falles gelangen, nicht aber zu einer Lehre von der Verkohlung in ihrer Gesamtheit. Mein Ziel ist es daher gewesen, die erste Grundlage für eine solche zu schaffen.

A. Verkohlungsmaterial und Verkohlungsapparat.

Das Verkohlungsmaterial bestand aus gesundem, geradfaserigem Birkenholz. Es dürfte angezeigt sein, darauf hinzuweisen, daß es bei derartigen theoretischen Versuchen besonders wichtig ist, völlig gesundes Holz anzuwenden, da die Essigsäuremenge bei Anwendung angegriffenen Holzes beträchtlich geringer ausfällt.

Der Verkohlungsofen bei den experimentellen Destillationen bei gewöhnlichem Druck, über die im Nachstehenden berichtet werden soll, war der bei den „theoretischen Verkohlungsversuchen“ verwendete mit Gasentnahme unten. Dieser Ofen ist absichtlich so konstruiert, daß eine Überhitzung der Retortenwände tunlichst vermieden wird. Die Temperatur wurde mittels zweier Quecksilberthermometer bestimmt, deren eines die Temperatur innerhalb, das andere die Temperatur außerhalb der Retorte angab. Die Gase wurden in den Fällen,

wo diese analysiert wurden, zuerst in einem 1 m langen kupfernen Kühler abgekühlt und das Kondensat in einer Vorlage aufgesammelt. Darauf wurden die Gase mit Wasser gewaschen, um sie von Teer- und Essigsäurestaub zu befreien, dann in einem Chlorcalciumturm getrocknet, worauf Kohlensäure von Kalihydrat absorbiert und unkondensiertes Gas auf dieselbe Weise wie in den „theoretischen Verkohlungsversuchen" aufgenommen wurde. Die Vakuumverkohlung wird im folgenden besonders beschrieben werden.

B. Analyse der Trockendestillationsprodukte.

Die Destillation der Holzsäure. Bei Trockendestillation gut lufttrockenen Birkenholzes in der etwa 800 g Holz fassenden Versuchsretorte ist die überdestillierte Holzsäure sehr unrein, indem der größere Teil des Teers darin gelöst bleibt. Es ist daher notwendig, sie umzudestillieren. Über direktem Feuer geht diese Destillation allzu ungleichmäßig vor sich, weshalb der Kolben mit der rohen Säure und einem porösen Stoff, z. B. kleinen Stücken von sog. Saugporzellan, in eine Schale mit konzentrierter Schwefelsäure gestellt wurde, welch letztere dann direkt erwärmt wurde. Auf diese Weise geht die Destillation sehr gleichmäßig von statten. Wenn der größere Teil der Säure überdestilliert ist, wird durch den Rückstand strömender Wasserdampf geleitet, bis das kondensierte Wasser nur noch einen Säuregrad von $^1/_{20}$ n hat. Dies muß ziemlich lange fortgesetzt werden, denn die Säuren sitzen hartnäckig im Peche fest. Wenn Methylalkohol bestimmt werden soll, wird der letzte Teil der Säure besonders genommen, um bei der Bestimmung des Holzspiritus nicht allzu verdünnte Lösungen zu erhalten.

Essigsäure. Die auf diese Weise erhaltene destillierte Holzsäure enthält außer Essigsäure und Ameisensäure, sowie in geringer Menge andere Fettsäuren, auch Phenole und Aldehyde. Man kann nun die Gesamtmenge Säure darin auf zweierlei Weise bestimmen, teils direkt durch Titrieren, teils durch Neutralisieren mit Alkali, Konzentrieren und danach Überdestillieren der Säuren nach dem Freimachen mittels Phosphorsäure. Das erstere Verfahren ist natürlich bequemer, kann aber nicht ohne weiteres ein exaktes Resultat ergeben,

weil Phenole und Aldehyde die Indikation auch nach bedeutender Verdünnung mit Wasser undeutlich machen. Bei dieser Arbeitsweise gelangten wir indessen auf folgende Weise zum Ziele. 20 ccm der Säure wurden in einem Scheidetrichter mit 5 ccm Chloroform, danach mit 2 ccm und darauf mit weiteren 2 ccm extrahiert. Hiernach wurde die Säure durch ein kleines Filter filtriert, worauf das Chloroform in den Scheidetrichter gebracht und dort durch dreimaliges Schütteln mit Wasser, zuerst 5 ccm, dann 3 ccm und noch einmal 3 ccm, gewaschen wurde. Dieses Wasser, das die von dem Chloroform aufgenommene Essigsäure und Ameisensäure auszieht, läßt man successiv durch das Filter fließen. Das Chloroform läßt man sodann freiwillig in einer kleinen Schale verdunsten, wobei dann der Rückstand die ungefähre Menge Phenole repräsentiert. Die Säure kann nun ebenso scharf wie reine Essigsäure mit Phenolphtalein als Indikator titriert werden. Es sei jedoch hierzu bemerkt, daß, wenn die Holzsäure eine längere Zeit hindurch gestanden hat und autoxydiert worden ist, dabei ein Stoff entsteht, der durch Alkali gelb gefärbt und von Chloroform nicht extrahiert wird, weshalb in diesem Falle, ungeachtet der Chloroformextraktion, die Indikation undeutlich wird. Die Untersuchung ist somit stets unmittelbar nach der Destillation der Säure auszuführen. Wird die so erhaltene Säure mit Kalk neutralisiert und die Lösung zur Trockne eingedampft, so erhält man eine sehr hochprozentige Ware, die 86—87% essigsauren Kalk (alle Säure dabei als Essigsäure berechnet) enthält. Das Resultat der Säuretitrierung gibt die Gesamtmenge Essigsäure, Ameisensäure und sonstiger flüchtiger Fettsäuren an.

Das andere Verfahren, den Gehalt an Säuren zu bestimmen, besteht darin, z. B. 20 ccm der destillierten Holzsäure mit Alkali zu übersättigen und diese Lösung über Nacht stehen zu lassen, wobei die Phenole zu nichtflüchtigen Verbindungen autoxydiert werden. Die Säuren werden danach mittels Phosphorsäure freigemacht, worauf destilliert wird, schließlich mit Hilfe von strömendem Dampf, wobei alle flüchtige Säure nach und nach übergeht. Das Destillat wird danach mit Phenolphtalein als Indikator titriert. Bei diesem Verfahren wird jedoch konstant mehr Säure erhalten als nach dem vorigen. Bei der Einwirkung von Alkali auf die destillierte Holzsäure

wird demnach eine flüchtige Säure gebildet, deren Menge ziemlich bedeutend ist, indem sie etwa 10% der Gesamtmenge beträgt. Ein Teil dieser neugebildeten Säure kann auf Verseifung von Estern in der Holzsäure beruhen. Diese Menge ist jedoch unbedeutend, denn dieselbe Differenz wird erhalten, falls Methylalkohol und Ester zuerst aus der Holzsäure herausfraktioniert sind. Ein anderer Teil schließlich und die Hauptmenge dieser Säure rührt zweifellos, wie wir später sehen werden, von der Gegenwart von Formaldehyd in der Holzsäure her, der, wie besondere Experimente ergaben, durch Alkali in Methylalkohol und Ameisensäure nach der Formel $2CH_2O + H_2O = CH_3OH + HCOOH$ verwandelt wird. Wir wurden auf diese Säurebildung in der Holzsäure unter der Einwirkung von Alkalien aufmerksam gemacht, als wir nach Neutralisation der Holzsäure mittels Kalk bis zu deutlich alkalischer Reaktion die Lösung destillierten. Es zeigte sich da, daß sowohl die Lösung als das Destillat sauer wurden. Das war fortgesetzt der Fall, trotz wiederholter Zusätze von Kalkwasser.

Es gibt demnach nicht mehr als ein Verfahren, den Gehalt an Säure in der destillierten Holzsäure exakt zu bestimmen, nämlich nach Extraktion der Phenole auf die angegebene Weise direkt mit Alkali zu titrieren.

Ameisensäure. Die Bestimmung wird zweckmäßig folgendermaßen ausgeführt. 20 ccm der Holzsäure werden mit 3 g gelbem Quecksilberoxyd in einem kleinen, mit einer einfachen Fraktionsröhre versehenen Kolben erhitzt. Durch eine Winkelröhre, die durch die Fraktionsröhre hinabgeht, und die mit einem Luft enthaltenden Gasometer kombiniert ist, kann kohlensäurefreie Luft durch den Apparat geleitet werden. Die Fraktionsröhre ist verbunden mit einer Miniaturwaschflasche mit Wasser, die so eingerichtet ist, daß dieses nicht zurückgesaugt werden kann, darauf folgt dann eine Chlorcalciumröhre und danach ein gewogener Kaliapparat, beide von der Art, wie sie bei Elementaranalysen verwendet werden. Der Kaliapparat wird mit einer Aspiratorflasche kombiniert, und die Fraktionsröhre wird durch Umwickeln mit einem nassen Streifen Filtrierpapier gekühlt. Der Inhalt wird nun gelinde gekocht, solange Gasblasen durch die Waschflasche gehen, worauf Luft in einem langsamen Strom durch den Apparat geleitet wird.

Auf diese Weise kann Ameisensäure ebenso scharf bestimmt werden, wie der Kohlenstoff bei einer Elementaranalyse. Die Überführung der Ameisensäure in Kohlensäure nimmt nur einige Minuten in Anspruch. Liegt ein ameisensaures Salz vor, so wird die Säure zuerst und zwar am zweckmäßigsten mittels Phosphorsäure freigemacht. Es sei hier bemerkt, daß das Quecksilberoxyd Formaldehyd nicht oxydiert.

Holzspiritus. Übersättigt man behufs Bestimmung des Methylalkohols die Holzsäure mit Alkali vor der Destillation, so erhält man ein zu hohes Resultat, da Formaldehyd dabei, wie oben angegeben, Methylalkohol bildet. Man muß daher den Holzspiritus aus der nicht neutralisierten Säure herausfraktionieren. Auf diese Weise wird wenigstens der größte Teil des Formaldehyds, der nur langsam übergeht, entfernt. Bevor die Bestimmung beendigt wird, muß natürlich die Säure neutralisiert werden. Der Gehalt hieran ist durch das spezifische Gewicht bestimmt worden, nachdem das besonders nach Messingers Methode bestimmte Aceton abgezogen und der Rest als Methylalkohol aufgeführt worden. Die mitgehenden Kohlenwasserstoffe machen jedoch die Methode mehr oder minder unsicher. Die Methylalkoholbestimmungen sind demnach nicht völlig befriedigend.

Aldehyde. Über den Gehalt der Holzsäure an diesen Stoffen ist bisher wenig bekannt. Zwei von ihnen, nämlich Acetaldehyd und Furfurol, pflegen unter den Bestandteilen der Holzsäure aufgezählt zu werden. Ein Aldehyd, der bisher nicht sicher in Holzsäure nachgewiesen worden ist, der sich aber, wenigstens in Holzsäure von Birkenholz, in unvergleichlich größerer Menge als die genannten Aldehyde findet, ist Formaldehyd.[1]) Die Neubildung von Säure, die bei der Übersättigung der Holzsäure mit Alkali eintritt, ist oben erwähnt, und dabei ist angegeben worden, daß diese Bildung ihren Grund in folgender Reaktion hat:

$$2CH_2O + H_2O = CH_3OH + HOCHO.$$

Da weder Acetaldehyd noch auch Furfurol sich auf diese Weise verhalten, so hat man in diesem Umstande eine Indikation für das Vorhandensein von Formaldehyd. Man löst frisch

[1]) E. Erdmann u. C. Schaefer haben Formaldehyd als Produkt der trockenen Destillation der Cellulose nachgewiesen: Ber. 43, 2398.

destilliertes Phenylhydrazin in Essigsäure und fällt die destillierte Holzsäure fraktioniert mit diesem Reagens. Der größte Teil der auf diese Weise erhaltenen Fällungen ist mehr oder weniger pechähnlich und kann nicht gereinigt werden. Unter günstigen Umständen erhält man indessen auch eine pulverförmige Fällung, die mit Benzol gereinigt werden kann, und die den Schmelzpunkt 145° des Methylenphenylhydrazins hat.

Bei damit ausgeführter Stickstoffbestimmung ergaben 0,1605 g 32,6 ccm Stickstoff bei 17° und 760,5 mm Quecksilberdruck. Hieraus berechnet sich 23,57% Stickstoff und aus der Formel 23,33% Stickstoff. Das Vorhandensein von Formaldehyd ist also hiermit sicher festgestellt.

Da nun der Gehalt an Säure in der Holzsäure, als Ameisensäure berechnet, ca. 6,7% von dem Gewicht des Holzes ausmacht und die Menge der Säure um mindestens 10% bei der Alkalibehandlung zunimmt, so läßt sich hieraus die Formaldehydmenge in der Holzsäure annähernd auf etwa 0,9% von dem Gewicht des Holzes berechnen. Sie ist jedoch, besonders bei Vakuumverkohlung, bedeutend größer, ca. 1,3%, und sinkt bei sehr langsamer Verkohlung auf ca. 0,8% herab. Von höheren Aldehyden enthält die Holzsäure zweifellos Furfurol, das bekanntlich leicht aus Pentosen entsteht, welch letztere in reichlicher Menge im Birkenholz vorkommen. Die Menge des Furfurols zu bestimmen, ist indessen nicht möglich gewesen. Die Aldehyde nach dem Reduktionsvermögen für ammoniakalisches Silberoxyd zu bestimmen, wie Büttner und Wislicenus[1]) es getan haben, ergibt mit aller Sicherheit ein viel zu hohes Resultat, auch wenn man, wie diese Autoren es getan haben, nur annimmt, daß die Hauptmenge der reduzierenden Stoffe, wovon sie, als Acetaldehyd berechnet, 5% vom Trockengewicht des Holzes und mehr erhielten, wirklich aus Aldehyd besteht. Daß Formaldehyd der in unvergleichlich größter Menge vorkommende Aldehyd ist, geht daraus hervor, daß bei der Behandlung der Holzsäure mit Mercaptan in saurer Lösung, wo Aldehyd und Aceton sich damit kondensieren, die Abnahme des Mercaptangehaltes ungefähr der Summe von Formaldehyd und Aceton entsprach.

Pech. Was nach dem Abtreiben der Säuren mittels Wasserdampfes zurückbleibt, ist mehr oder weniger weiches

[1]) Dies. Journ. [2] 79, 177 (1909).

Pech. Dieses völlig wasserfrei zu erhalten, bietet große Schwierigkeiten dar. Wir haben es im Vakuum bei 100° erhitzt, solange das Gewicht abnahm.

Öle. Bei der Bestimmung der Essigsäure wurden diese in dem Chloroform erhalten. Dieses wurde die Nacht über verdunsten gelassen. Das Gewicht des Rückstandes betrug im allgemeinen etwa 2% von dem Trockengewicht des Holzes. Die leichtesten Öle verdunsten indessen mit dem Chloroform. Ein Defizit wird daher stets erhalten.

Wasser. Auch dieses kann nicht anders denn als Defizit in den Analysen bestimmt werden. — Die Verkohlungsgase wurden wie bei den theoretischen Verkohlungsversuchen analysiert, mit dem Unterschied, daß der Methangehalt aus der nach der Explosion entstehenden Kontraktion und dem Sauerstoffverbrauch bestimmt wurde.

Holzkohle. Im Hinblick auf die Empfindlichkeit für die Luft, die die Ofenholzkohle nach Klasons und Berghs[1]) Untersuchungen aufweist, war das zuerst angewandte Verfahren zur Bestimmung der Menge und Zusammensetzung derselben nicht geeignet, ein völlig richtiges Resultat zu ergeben. Die Kohle durfte daher nach der Verkohlung nicht in Berührung mit Luft kommen, sondern mit Kohlensäure. Zur Elementaranalyse wurde die Kohle in ein Porzellanschiffchen gelegt und in einem evakuierten Probierröhrchen unter Erhitzen auf ca. 150° getrocknet. Tarieren wie Substanzwägung geschahen in der evakuierten Röhre. Mit der so erhaltenen Bestimmung der Gewichtsabnahme — im allgemeinen 2—3% — wurde das Gewicht der erhaltenen Holzkohle korrigiert.

C. Der Einfluß der Verkohlungsgeschwindigkeit auf das Resultat der Trockendestillation.

1. Definition der Verkohlungsgeschwindigkeit.

Da die Verkohlungsgeschwindigkeit ein Faktor ist, der wesentlich das Resultat beeinflußt, so ist notwendig, genau diesen Begriff zu definieren, ohne welche Definition die Holzverkohlung nicht auf eine wissenschaftlich befriedigende Weise behandelt werden kann. Zunächst kann man natürlich unter

[1]) Arkiv f. Kemi Bd. 3, Nr. 28.

Verkohlungsgeschwindigkeit nicht die Zeit verstehen, die zwischen dem Beginn der Trockendestillation und ihrem Ende verfließt; denn das Austrocknen des Holzes und seine Erhitzung auf die eigentliche Verkohlungstemperatur übt keinen Einfluß auf den Destillationsprozeß aus, davon zu geschweigen, daß in der Praxis die Trockendestillation sich der Regel nach in verschiedenen Stadien befindet, so daß ein Teil des Holzes noch naß ist, während ein anderer Teil bereits vollständig trockendestilliert ist. Hiervon abgesehen, muß ja aber der Begriff Geschwindigkeit, in welchem Sinne man ihn auch nimmt, notwendigerweise ein Produkt aus zwei Faktoren sein. Der eine Faktor ist hier offenbar das feste Temperaturintervall zwischen dem Beginn der Verkohlung, der zweckmäßigerweise bei 250° anzusetzen ist, und dem Ende der Verkohlung 400°. Es entspricht der Zeiteinheit in dem mechanischen Begriffe Geschwindigkeit. Der andere Faktor ist die Zeit, welche das Durchlaufen eines Temperaturintervalls in Anspruch nimmt. Sie entspricht der Weglänge bei der Geschwindigkeit der Mechanik. Es muß demnach in dem Begriffe Verkohlungsgeschwindigkeit selbst liegen, daß diese gleichförmig ist.

Unter Verkohlungsgeschwindigkeit haben wir also die Zeit zu verstehen, die gebraucht wird, um so gleichförmig wie möglich die Temperatur bei einer bestimmten Menge Holz von 250° auf 400° zu erhöhen.

Die Endtemperatur 400° ist gewählt worden, teils deshalb, weil sie oft die Endtemperatur ist, teils auch, weil über dieser Temperatur die Verkohlungsprodukte ziemlich unabhängig von der Verkohlungsgeschwindigkeit sind.

Der Ausdruck „bestimmte Menge Holz“ bezweckt, eine Überhitzung aus dem Begriffe Verkohlungsgeschwindigkeit, als wissenschaftlich nicht gut bestimmbar, auszuschließen. Ein gewisser Grad von Überhitzung muß natürlich stets vorkommen, da die Temperatur außerhalb der Retorte der Regel nach 20° bis 30° über der inneren Temperatur gehalten werden muß. Diese Überhitzung dürfte jedoch wesentlich in ihrer Wirkung durch die rasche Molekularbewegung bei der Verkohlungstemperatur ausgeschlossen werden. Es scheint auch, als wenn diese notwendige Überhitzung bei größerer Verkohlungsgeschwindigkeit größer sein müßte. Da jedoch der Verkohlungs-

prozeß ein exothermischer Prozeß ist, so findet man, daß bei der raschen Verkohlung nur so viel mehr Wärme zugeführt wird, daß sie die Wärmeableitung von innen her in höherem Grade deckt.

2. Allgemeine Gesichtspunkte.

Ein einheitlicher Stoff, der unzersetzt in Gasform übergeht, hat bekanntlich einen festen Siedepunkt. Unter den angegebenen Verhältnissen hat die Veränderung der Destillationsgeschwindigkeit keine andere Wirkung, als eine Veränderung der Menge des Destillats in derselben Zeit. Ein Überhitzungseffekt kann hier nicht in Frage kommen. Anders liegt die Sache, wenn dem genannten Körper ein anderer zugesetzt wird, der bei der vorliegenden Temperatur und dem bestehenden Druck nicht unzersetzt flüchtig ist. In solchem Falle wird der hinzugesetzte Körper bei der Destillation überhitzt. Der Effekt dieser Überhitzung hängt von mehreren anderen Umständen außer der Geschwindigkeit ab. Ein Faktor ist der Druck. Vermehrter Druck wirkt wie verminderte Verkohlungsgeschwindigkeit und umgekehrt. Ein anderer Faktor ist der Partialdruck des überhitzten Gases. Je größer dieser ist, um so mehr wird es zersetzt und umgekehrt. Schließlich übt auch das Volumen des Destillationsapparates im Verhältnis zu dem des destillierten Körpers einen Einfluß auf das Resultat aus, indem je geringer dieses Volumen ist, um so weniger der überhitzte Körper zersetzt wird. Man wird daher finden, daß, eine je geringere Gewichtsmenge man destilliert, ein je geringeres Volumen der Destillationsapparat im Verhältnis zu jener hat, je geringer der Druck im Apparat, je geringer der Partialdruck bei dem überhitzten Gase und je größer die Verkohlungsgeschwindigkeit ist, um so mehr von dem überhitzten Körper unzersetzt übergehen wird.

Das Holz ist nun gar nicht flüchtig und hat demnach auch keinen von dem atmosphärischen Druck abhängigen Siedepunkt, was unter anderem daraus hervorgeht, daß die trockene Destillation des Holzes im Vakuum bei genau derselben Temperatur vor sich geht wie bei gewöhnlichem Druck. Es ist indessen klar, daß für die trockene Destillation des Holzes dieselben Gesetze gelten müssen, wie für die eben berührten Fälle.

Alle bei der trockenen Destillation primär entstehenden Destillationsprodukte, die bei der Destillationstemperatur nicht unzersetzt flüchtig sind, werden demnach in einem Grade zersetzt werden, der von der Menge des Holzes, dem Volumen des Verkohlungsapparates im Verhältnis zu dieser Menge, dem Druck im Apparat, dem Partialdruck jedes Destillationsproduktes sowie der Verkohlungsgeschwindigkeit abhängt.

Will man daher möglichst den primären Verlauf bei der trockenen Destillation des Holzes erhalten, so wird man nicht mehr Holz anwenden, als die quantitativen Bestimmungen erfordern, unter möglichst hohem Vakuum destillieren, die Wärme durch ein Metallbad zuführen, so daß die Wärmestrahlung gleichförmig das Holz trifft und die Temperatur vorsichtig auf 400° im Laufe von etwa 3 Stunden steigen lassen. Über 400° erhält man fast nur Gase, so daß hier ein niedrigerer Druck wenig oder gar nicht auf den Verlauf einwirkt.

Von der Einwirkung der Verkohlungsgeschwindigkeit muß man die Einwirkung unterscheiden, welche überhitzte Retortenwände ausüben. Bei der von Senft[1]) ausgeführten Verkohlung wurde dieselbe in einem kleinen eingemauerten eisernen Zylinder bewerkstelligt, der ca. 5 kg faßte, und der direkt mittels festen Brennmaterials erhitzt wurde. Bei langsamem Verkohlen dauerte die Destillation ca. 6 Stunden. Der Säureaustausch, berechnet als Essigsäure, war für Birkenholz 5,63%, gerechnet für lufttrockenes Holz mit der Rinde. Da die Rinde wenig Essigsäure gibt, so kann man für Wasser, Asche und Rinde vermutlich ca. 24% abziehen. Für absolut trockene und aschenfreie reine Holzmasse berechnet, betrug die als Essigsäure titrierte Säuremenge ungefähr 7,4%. In ungefähr derselben Zeit habe ich 7,5% erhalten. Als Senft zuerst die Retorte auf Rotglut erhitzte und danach das Holz einfüllte, sowie die ganze Zeit über in Rotglut erhielt, wobei die Verkohlung in 3 Stunden von statten ging, sank der Säuregehalt von 5,63% auf 4,43%. Senft bezeichnet die verschiedenen Ergebnisse als Wirkungen langsamer und rasch geleiteter Destillation. Die Tatsache ist unbestreitbar, auf die Erklärung der Erscheinung ist aber Senft nicht näher eingegangen. Sie

[1]) Ber. 18, 60.

liegt indessen in der Einwirkung der überhitzten Retortenwände, da, wenn dieser Faktor tunlichst eliminiert wird, auch die Tatsache selber verschwindet, wie wir es im folgenden sehen werden. Die Wichtigkeit einer kräftigen Gaszirkulation in der Retorte beim Verkohlen im Großen ist also offensichtlich.

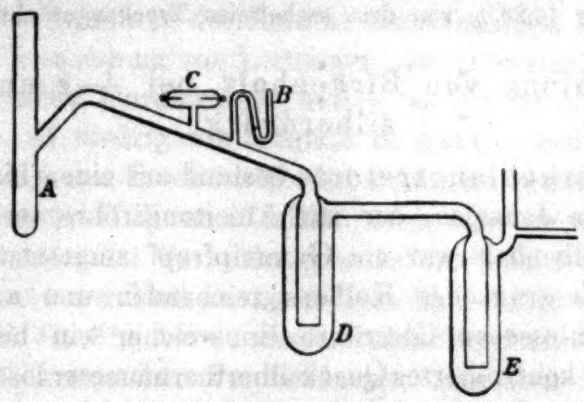
Da von allen Stoffen, die bei der trockenen Destillation des Holzes entstehen, das Pech derjenige Stoff ist, der am wenigsten eine Erhitzung verträgt, und da bei der Zersetzung desselben hauptsächlich Teerkoks, Kohlensäure und Wasser entstehen, so ist klar, daß man um so mehr Holzkohle und um so weniger Pech erhält, eine je größere Menge Holz trocken destilliert wird oder, was in der Praxis dasselbe ist, je größer die Retorten sind und je langsamer der Durchsatz ist. Dies ist auch eine wohlbekannte Tatsache, die sogar bei der Trockendestillation von Steinkohle ihre Gültigkeit hat. Was die beiden übrigen technisch wertvollen Produkte, nämlich Säure und Holzspiritus, betrifft, so muß das Verhältnis analog sein, so daß kleine Retorten und große Verkohlungsgeschwindigkeit das Maximum an Säure und Holzspiritus ergeben müssen.

3. Verkohlung von Birkenholz im Kathodenlichtvakuum.

Um in tunlichstem Maße beim Verkohlen nur die primäre Reaktion ohne sekundäre Zersetzung der Produkte zu erhalten, muß man, wie bereits angeführt, bei möglichst niedrigem Druck und außerdem relativ rasch verkohlen. Dies kann natürlich nur geschehen, wenn eine sehr geringe Menge trocken destilliert wird, aber auch bei sehr kleinen Mengen entwickelt sich eine relativ große Menge Gas, das bei diesem niedrigen Druck ein sehr großes Volumen einnimmt, so daß es unmöglich mit der Quecksilberluftpumpe zu entfernen ist. Man muß daher versuchen, die Gase innerhalb des Apparates zu kondensieren oder zu adsorbieren. Dies gelang uns vortrefflich mittels mit flüssiger Luft abgekühlter Holzkohle. Mehrere Forscher und zuerst Dewar haben nämlich das große adsorbierende Vermögen beobachtet, daß die Holzkohle gegenüber unkondensierbaren Gasen bei dieser niedrigen Temperatur besitzt.

Der Verkohlungsapparat (vgl. Figur) bestand aus einer kleinen Retorte *A* aus Jenaglas mit Ableitungsröhre, in welche Retorte ca. 9 g

absolut trockenes Holz eingewogen wurde, worauf der Retortenhals zugeschmolzen wurde. Beim Verkohlen wurde diese Retorte in einem Bade von leicht schmelzbarem Metall mit eingesetztem Thermometer erhitzt. An der Ableitungsröhre waren ein Quecksilbermanometer *B* und eine Kugel *C* mit eingeschmolzenen Platindrähten, um elektrische Funken durchschlagen lassen zu können, angebracht. Darauf kam ein Rezipient *D*, der mittels flüssiger Luft abgekühlt wurde. In diesem wurden die bei



Maßstab 1 : 10.

gewöhnlicher Temperatur flüssigen Destillate sowie Kohlensäure und vermutlich auch ein Teil der Kohlenwasserstoffe kondensiert. Der andere Rezipient, *E*, war mit von uns hergestellter Holzkohle gefüllt und mit flüssiger Luft abgekühlt. Vor dieser Abkühlung wurde der Behälter mit der Holzkohle evakuiert und im Schwefelsäurebad auf ca. 130° erhitzt, um Feuchtigkeit und Gase auszutreiben, wodurch der Absorptionseffekt der Kohle beträchtlich erhöht wird. Diese Kohle absorbierte die Gase so vollständig, daß eine Pumpe gar nicht angewandt zu werden brauchte, sondern zuerst nur mit einer Ölpumpe bis auf 4 mm Druck evakuiert wurde, worauf der Apparat auch am anderen Ende zugeschmolzen und die flüssige Luft aufgegossen wurde, wobei der Druck allmählich, als die Kohle sich abkühlte, auf gut Kathodenlichtdruck sank und die Erhitzung beginnen konnte.

Während der ganzen Destillationszeit wurde ein gutes Kathodenlichtvakuum aufrecht erhalten. Man konnte demnach in einem absolut geschlossenen Apparat relativ große Mengen Gas bei diesem niedrigen Druck entwickeln. Eine Bedingung ist indessen, daß die Ableitungsröhren hinreichende Dimensionen haben.

Die Destillationstemperatur erwies sich als genau dieselbe wie bei den anderen Destillationen, so daß dieselbe wesentlich zwischen 270° und 350° geschah. Der Teer war klar braunrot und setzte sich unmittelbar nach dem Austritt aus der Retorte ab.

Die als Essigsäure titrierte Säure machte 10,20% von dem Gewicht des trockenen und aschenfreien Holzes aus. Die Essigsäure betrug 7,05% und die Ameisensäure 2,40% von dem Gewicht desselben Holzes. Die Differenz des Titers direkt und nach Einwirkung von Alkalien betrug 21,2 ccm n/10 Alkali, entsprechend 1,27% Formaldehyd von dem Gewicht desselben Holzes. Das Pech, dargestellt auf die oben angegebene Weise, war ziemlich hart und betrug 43,66% von dem Gewicht des Holzes. Die Kohle betrug 19,38% von dem aschefreien Trockengewicht des Holzes.

4. Verkohlung von Birkenholz bei 4—8 mm Quecksilberdruck.

Die Verkohlungsretorte bestand aus einem birnförmigen Kolben aus Jenaglas, der mit Ableitungsröhre versehen war. In den Kolbenhals war ein Gummipfropf eingesetzt mit einer bis zum Zentrum des Kolbens reichenden und am unteren Ende geschlossenen Glasröhre, in welcher ein bis zu 550° graduiertes kontrolliertes Quecksilberthermometer lose eingesetzt war. In den Pfropfen eingesetzt befand sich ferner ein geschlossenes Quecksilbermanometer, das mit Wasserkühlung versehen war, um die Verdunstung des Quecksilbers zu verhindern. Der Kolben wurde in einem Bade von leicht schmelzbarem Metall mit eingesetztem Thermometer erwärmt.

Der Kondensierungsapparat. Der erste Teil desselben bestand aus einem gewöhnlichen Liebigschen Kühler aus Glas mit einem 300 ccm-Fraktionskolben als Vorlage. In diesen wurde das meiste von dem Teer auskondensiert und aufgesammelt. Darauf folgte ein 500 ccm-Kolben, umgeben von einer Kältemischung von Eis und Chlorcalcium, durch welche die Temperatur in demselben die ganze Zeit über bei ca. —35° gehalten wurde. Die geringe Menge Wasser und Essigsäure, die dann mit den Gasen mitging, wurde in einem ähnlichen, in eine Kältemischung von fester Kohlensäure und Äther hineingestellten Kolben auskondensiert. Die Gase passierten darauf eine größere Woulffsche Flasche, worauf sie in die Ölpumpe eintraten. — Die Pumpe mit zugehörigem Hahn konnte abgekoppelt werden, ohne daß Luft in den Apparat hineingelassen wurde, und durch einen besonderen Hahn konnte, nachdem der Kolben erkaltet war, die ganze Kühlvorrichtung und der Kolben mit Kohlensäure gefüllt werden.

Nur durch äußerst sorgfältiges Zusammensetzen des Appa-

rates war es möglich, ihn hinreichend dicht zu erhalten. Jede Fuge wurde mit Wollfett gedichtet; der Druck im Apparat stieg dann nur um wenige Millimeter während 12 Stunden, nachdem derselbe zuvor gründlich ausgepumpt worden war. Ferner mußte man genau darauf achtgeben, daß an den Leitungen keine Verengungen vorkamen, denn sonst war es unmöglich, den Druck in der Retorte niederzuhalten. Dies gelang nur durch Anwendung von Leitungen, die an keiner Stelle unter 10 mm innerem Durchmesser hatten. — Es ist sehr wichtig, den Druck so niedrig wie möglich zu halten, weil ein großer Unterschied in der Teerausbeute erhalten wird, wenn der Druck nur um wenige Millimeter erhöht wird. So wurde z. B. bei einer vorbereitenden Verkohlung, wobei der Druck während des größeren Teils der Verkohlung 20 mm Hg betrug, nur 33,68% Teer gegen 37,18% bei durchschnittlich 5 mm Druck erhalten.

Ausführung der Verkohlung. Nachdem die Retorte mit einer genau abgewogenen Menge lufttrockenen gesunden Birkenspänen mit bekanntem Wasser- und Aschegehalt, ca. 100 g, beschickt worden und der Apparat in befriedigender Weise zusammengesetzt worden war, so daß das Manometer am Kolben nicht stieg, nachdem der Apparat ausgepumpt und die Pumpe abgekoppelt worden war, wurden die Kältemischungen eingefüllt, und die Destillation begann.

Tabelle I.

Zeit	Innere Temperatur	Äußere Temperatur	Druck mm Hg
	° C		
0	25	—	3
1	170	175	4
1^{30}	195	200	3
2	225	263	3
2^{15}	252	279	8
2^{30}	273	290	5
2^{45}	289	292	4
3	301	313	5
3^{15}	320	330	6
3^{30}	328	338	8
3^{45}	341	354	8
4	370	380	7
4^{15}	386	395	6
4^{30}	395	395	5
4^{45}	395	395	4
5 Schluß	405	410	3

Sobald der Druck auf 3 mm gesunken war, wurde der Brenner angezündet und die Temperatur des Metallbades so rasch wie möglich auf die Reaktionstemperatur, 270°, eingestellt. Der Verlauf des Verkohlens geht aus vorstehender Tabelle I hervor.

5 Stunden nach dem Beginn der Destillation, wo die Verkohlung abgeschlossen war, wurde die Pumpe abgekoppelt und der Kolben in Vakuum abkühlen gelassen, worauf er mit Kohlensäure gefüllt wurde.

Außer auf diese Weise durchgeführten Verkohlungsversuchen wurden mehrere andere in einem etwa 250 g lufttrockenes Holz enthaltenden kupfernen Kolben angestellt. Dieser Kolben wurde dann mittels eines Ringbrenners in einer Asbestkappe erhitzt und war mit Wasserkühlung des oberen Teils des Kolbenhalses versehen, um einen Gummipfropfen zur Dichtung anwenden zu können.

Die Menge titrierter Säure, als Essigsäure berechnet, betrug 10,05% von dem Gewicht des trockenen und aschefreien Holzes. Die Ameisensäure betrug 2,30%, worauf der Berechnung nach auf die Essigsäure 7,05% entfallen. Die Menge Holzspiritus betrug 1,23%. Die Kohle machte 19,54% und das Pech 37,18% von dem Trockengewicht des Holzes aus.

5. Rasche Verkohlung von Birkenholz in ca. 3 Stunden bei gewöhnlichem Druck.

Der Ofen war der bei den theoretischen Verkohlungsversuchen angewandte. Das Birkenholz hatte die Form eines gedrechselten Zylinders, der die Retorte ausfüllte, aus welchem Zylinder Proben zur Bestimmung von Feuchtigkeit und Asche ausgebohrt waren. Hinter dem Kühler kamen das Aufnahmegefäß für das Destillat und hiernach zwei Waschflaschen. Durch regulierbare Wasserstrahlpumpe konnte der Druck in der Retorte gleich dem atmosphärischen gehalten werden; wenn die Gase auch bestimmt wurden, geschah dies durch regulierbares Wasserniveau im Gasometer. Durch die Einführung eines Gebläses in den Ringbrenner konnte die Temperatur in der Retorte schließlich auf 500° erhöht werden. Bemerkt sei indessen, daß, wie besondere Versuche zeigten, über 400° nur noch Spuren von Essigsäure erhalten wurden, weshalb diese Temperatur Endtemperatur gewesen ist.

Es wurden insgesamt 5 Verkohlungen vorgenommen, welche einen Säuregehalt, berechnet als Essigsäure, von bzw. 7,39, 7,41, 7,47, 7,40 und 7,44%, im Mittel 7,48%, von dem Gewicht des trockenen und aschefreien Holzes ergaben. In drei von diesen Versuchen wurde die Ameisensäure bestimmt, wovon bzw. 0,70, 0,70 und 0,72% erhalten wurde; im Mittel 0,71% von dem Gewicht des trockenen und aschefreien Holzes. Da diese Menge 0,92% Essigsäure entspricht, so war also das Durchschnittsresultat 6,50% Essigsäure und 0,71% Ameisensäure. Holzspiritus wurde in zwei Fällen bestimmt une dabei bzw. 1,63 und 1,68%, im Mittel 1,65% erhalten. Der Acetongehalt war 0,16%. Die Menge der Holzkohle betrug 25,51% und die Pechmenge 18,0% von dem Trockengewicht des Holzes.

6. Mittelrasche Verkohlung von Birkenholz in ca. 8 Stunden bei gewöhnlichem Druck. Endtemperatur 400°.

Drei Verkohlungen wurden ausgeführt, welche, als Essigsäure berechnet, bzw. 7,51, 7,48 und 7,74% ergaben; im Mittel 7,57%. Die Ameisensäuremenge betrug 0,61%, woraus sich der Gehalt an Essigsäure = 6,77% berechnet. Der Gehalt an Methylalkohol war 1,47 und der an Aceton 0,20%. Die Kohlenausbeute war 30,85 und die Pechausbeute 16,94%.

7. Destillation von Birkenholz bei gewöhnlichem Druck. Verkohlungsgeschwindigkeit ca. 16 Stunden. Endtemperatur 400°.

Nur eine Verkohlung wurde vorgenommen, wobei als titrierte Säure, berechnet als Essigsäure, 7,30% erhalten wurde. Die Ameisensäure betrug 0,55%, woraus sich die Essigsäuremenge zu 6,58% berechnet. Die Kohlenausbeute betrug 33,18%, die erhaltene Pechmenge 10,1%.

8. Sehr langsame Verkohlung während 14 Tagen.

In großen Öfen und Retorten haben die Gase einen viel längeren Weg zu passieren, bevor sie aus denselben kommen; sie werden somit eine viel längere Zeit hindurch erhitzt als in einer Versuchsretorte, die gegenüber jenen ein fast verschwindend kleines Volumen hat. Dies dürfte wohl zu einem Teil dadurch kompensiert werden, daß die Verkohlungsgeschwindigkeit z. B. jedes Kilogramm Holzes bei Verkohlung in großem Maßstabe als oft recht bedeutend anzusehen sein dürfte. Indessen ist es klar, daß die Zeit, während welcher die Gase in einer großen Retorte erhitzt werden, im Durchschnitt viel größer ist als selbst bei der obigen langsamen Verkohlung in der Versuchs-

retorte. Wir haben daher eine sehr langsame Verkohlung ausgeführt, wobei die Temperatur Schritt für Schritt im Laufe von 14 Tagen auf 400° erhöht wurde. Um genau die Temperatur im Ofen zu beherrschen, wurde ein Metallthermoregulator angewendet, der keine größere Variationen als einen Grad zuließ, und der Tag für Tag die Einstellung des Apparates auf die gewünschte Verkohlungstemperatur ermöglichte. Die Temperatur im Ofen wurde erst erhöht, wenn die Verkohlung fast keine Fortschritte mehr machte, und die ganze Zeit über kamen die Blasen in der Waschflasche nur in sehr langsamer Folge nacheinander.

Es wurde dabei eine titrierte Säure, berechnet als Essigsäure, im Betrage von 6,91% erhalten. Die Ameisensäuremenge betrug 0,33%. Der Gehalt an Holzspiritus betrug 1,76%, davon Aceton 0,35%. Die Kohlenausbeute war 39,44% und der Pechgehalt nur 1,8%.

9. Zusammenstellung, die Abhängigkeit der Ausbeuten von der Verkohlungsgeschwindigkeit bei der Verkohlung von Birkenholz zeigend.

Tabelle II.

Verkohlung bei	Verkohlungsprodukte in % trockenen und aschefreien Holzes								
	Holzkohle	Pech	Titr. Säure, berechnet als Essigsäure	Essigsäure	Ameisensäure	Holzspiritus	Methylalkohol	Aceton	Formaldehyd ca.
Kathodenlichtvakuum .	19,38	43,66	10,20	7,05	2,40	—	—	—	1,27
5 mm Hg-Vakuum . .	19,54	37,18	10,05	7,05	2,30	1,23	1,20	0,03	1,20
Gewöhnl. Druck und 3 Stdn. lang. . . .	25,51	18,0	7,42	6,50	0,71	1,65	1,49	0,16	1,00
Gewöhnl. Druck und 8 Stdn. lang. . . .	30,85	16,94	7,57	6,77	0,61	1,67	1,47	0,20	0,90
Gewöhnl. Druck und 16 Stdn. lang . . .	33,18	10,1	7,30	6,58	0,55	1,72	1,50	0,22	—
Gewöhnl. Druck und 14 Tage lang . . .	39,44	1,8	6,91	6,48	0,33	1,76	1,41	0,35	0,80

D. Der primäre und der sekundäre Verlauf der Verkohlung.

Die Vakuumverkohlung hat den Zweck gehabt, in tunlichstem Maße die primären Produkte bei der Destillation zu

erhalten, von denen man bis auf weiteres annehmen kann, daß sie direkt aus dem Holze gebildet werden. Die Stoffe dagegen, die bei Verkohlung bei gewöhnlichem Druck entstehen und bei verminderter Geschwindigkeit zunehmen, sind offenbar sekundäre Bildungen, entstanden durch Zersetzung der primären, und diejenigen Stoffe wieder, die bei der Verminderung der Verkohlungsgeschwindigkeit abnehmen oder verschwinden, sind offenbar die, aus welchen die sekundären Produkte entstehen. Die Richtigkeit dieses Gedankenganges experimentell zu prüfen, ist die Hauptaufgabe der vorliegenden Arbeit gewesen.

1. Die Menge und Zusammensetzung der Holzkohle abhängig von dem Vorhandensein zweier Arten davon: primärer Holzkohle und sekundärem Teerkoks.

Aus Tabelle II geht hervor, in wie hohem Grade die Holzkohlenausbeute von der Verkohlungsgeschwindigkeit bzw. dem Druck abhängig ist. Bei einer 14tägigen Verkohlungszeit wurde so doppelt so viel Holzkohle als im Vakuum erhalten.

Über die Zusammensetzung der Holzkohle gibt Tabelle III Auskunft.

Tabelle III.

Verkohlung von Birkenholz bei bzw. 400° und 500° Endtemperatur.

Verkohlung bei	Zusammensetzung der Holzkohle in %		
	C	H	O
Verkohlungstemperatur 400°:			
Kathodenlichtvakuum	83,69	3,80	12,51
5 mm Hg-Vakuum	84,04	3,69	12,27
Gewöhnlicher Druck und 8 Stdn. lang	83,00	3,84	13,16
„ „ „ 14 Tage „	86,16	3,82	10,02
Verkohlungstemperatur 500°:			
Gewöhnlicher Druck und 3 Stdn. lang	90,50	3,22	6,28
„ „ „ 14 Tage „	91,66	3,15	5,19

Denkt man sich gemäß der älteren Vorstellungsweise bezüglich des Baues organischer, mehr indifferenter Stoffe allen Sauerstoff an Wasserstoff zu Wasser gebunden, so wird bekanntlich der restierende Wasserstoff als disponibler Wasserstoff bezeichnet.

Das Atomverhältnis zwischen der Kohle und dem disponiblen Wasserstoff in den angegebenen Holzkohlen ist folgendes:

Verkohlung bis zu 400°:	C : H
Kathodenlichtvakuum	10 : 3,2
5 mm Hg-Vakuum	10 : 3,1
Gewöhnlicher Druck, Verkohlungszeit 8 Stunden .	10 : 3,1
„ „ „ 14 Tage . .	10 : 3,6
Verkohlung bis zu 500°:	
Gewöhnlicher Druck, Verkohlungszeit 8 Stunden .	10 : 3,2
„ „ „ 14 Tage . .	10 : 3,2

Das Verhältnis ist also nahezu dasselbe, ausgenommen für Kohle, die bei Verkohlung bis zu 400° während 14 Tagen erhalten wurde, wo der disponible Wasserstoff einen bedeutend höheren Betrag aufweist. Die wahrscheinliche Ursache hiervon findet man, wenn man Koks aus dem Birkenholzpech darstellt. Die Verkohlung wurde in der Weise ausgeführt, daß ca. 100 g von dem erhaltenen Birkenholzpech in eine Büchse gelegt wurde, die dann in den angewandten Holzverkohlungsofen hineingestellt wurde, wo sie allmählich auf 400° erhitzt wurde. Der erhaltene Teerkoks zeigte die folgende Zusammensetzung: C = 82,02%, H = 4,91%, O = 13,07%. Das Verhältnis der Kohle zu dem disponiblen Wasserstoff = 10 : 4,8. Bei dem Pech, aus dem der Koks hergestellt worden war, war dieses Verhältnis = 10 : 4,5, also wenig verschieden von demselben im Kokse. Der Koks ist demnach in wesentlichem Grade ein Anhydridprodukt des Pechs.

Erinnert man sich nun daran, daß bei sehr langsamer Verkohlung wenig oder kein Pech erhalten wird, so dürfte mit Fug in dem hohen Gehalt des Teerkokses an disponiblem Wasserstoff die Ursache für den hohen Gehalt daran in der Holzkohle nach der 14tägigen Verkohlung zu erblicken sein.

Es scheint klar zu sein, daß die eigentliche Hauptverkohlung bei 250°—350° in zwei verschiedenen Stadien geschieht. In dem ersten werden teils Holzkohle, teils Pech in ungefähr demselben Verhältnis wie bei der Vakuumverkohlung gebildet. In dem zweiten Stadium wird das Pech in größerem oder geringerem Maße in Teerkoks übergeführt, ein anderer Teil des Pechs geht in mehr oder minder unveränderter Form mit den Verkohlungs-

gasen über. Ein hoher Gehalt an Teerkoks kann, wie angeführt, einen hohen Gehalt an disponiblem Wasserstoff verursachen, doch wohl zu beachten, nur sofern alles oder wenigstens der größte Teil des Pechs in Teerkoks übergeführt worden ist. Bei 500° ist dieser Unterschied verschwunden, denn zwischen 400° und 500° wird kein Pech mehr gebildet, sondern nur Gase. — Es sei jedoch auch hier bemerkt, daß die Kohle, je mehr Teerkoks sie enthält, um so fester ist und umgekehrt.

Der Gehalt der Holzkohle an Kohlenstoff hängt teils, und zwar hauptsächlich, von der Endtemperatur ab, aber auch davon, wie lange die Verkohlung bei derselben vor sich geht. Wir haben dadurch, daß wir die Endtemperatur 500° ca. 10 Stunden lang aufrecht erhielten, eine Holzkohle mit 95,5% C erhalten.

2. Die Menge und Zusammensetzung des Pechs abhängig davon, in welcher Ausdehnung das primäre Pech in Teerkoks übergegangen ist.

Die Menge des Peches ist, wie aus Tabelle II hervorgeht, in höchstem Grade abhängig von dem Druck, bzw. der Verkohlungsgeschwindigkeit, indem bei hohem Vakuum der Pechgehalt auf 40% ansteigt, während bei sehr langsamer Verkohlung bei gewöhnlichem Druck praktisch genommen überhaupt kein Pech erhalten wird. Das Vakuumpech ist der Farbe nach braunrot und unterscheidet sich von den anderen, bei Destillation unter gewöhnlichem Druck erhaltenen Pechen durch seine Durchsichtigkeit und viel festere Konsistenz.

Tabelle IV.

Verkohlung von Birkenholz bei 400° Endtemperatur.

Verkohlung bei	Zusammensetzung des Pechs			
	C	H	O	Verhältnis Atome Kohlenstoff zu Atomen disponiblen Wasserstoffs
	%			
Kathodenlichtvakuum	54,36	5,63	40,01	10 : 1,4
5 mm Hg-Vakuum	54,93	6,01	39,06	10 : 2,5
Gewöhnl. Druck und 8 Stdn. lang	58,97	6,58	34,45	10 : 4,5

Der disponible Wasserstoff hängt demnach seiner Menge nach hauptsächlich von der Kohlensäurebildung ab. Man ersieht hieraus mehr als aus der Differenz der prozentischen Zusammensetzung, daß das Kathodenlichtpech viel näher dem Holz — Verhältnis beim Holz 10:1,2 — als dem bei gewöhnlichem Druck erhaltenen Pech steht.

Das primäre Pech (Vakuumpech) wird keineswegs direkt in Teerkoks, Wasser und Kohlensäure, sondern in Teerkoks, sekundäres Pech, Wasser und Kohlensäure zersetzt. Je mehr disponiblen Wasserstoff das Pech hat und, was damit im Zusammenhang steht, je weicher es bei der oben angegebenen Darstellungsweise ist, um so mehr ist es sekundärer Natur.

3. Essigsäure, Ameisensäure, Methylalkohol und Formaldehyd gehören ausschließlich dem primären Verlauf der Trockendestillation an.

Die Menge der Essigsäure ist etwas größer bei Destillation im Vakuum als bei gewöhnlichem Druck. Dies dürfte in Zusammenhang damit stehen, daß der Acetongehalt bei der Vakuumdestillation nahezu gleich Null ist. Fügt man die den betreffenden Acetongehalten entsprechenden Mengen Essigsäure hinzu, so erhält man folgende Gehalte an Essigsäure: im Vakuum = 6,99%, 3stündige Verkohlung 6,83%, 8stündige Verkohlung 7,18%, 16stündige Verkohlung 7,03%, 14tägige Verkohlnng 7,14%, also fast stets genau dieselbe Menge. Dies scheint uns auch praktisch gesehen eine sehr wichtige Tatsache zu sein, und zwar um so mehr, als die Auffassung unter den Vertretern der Technik vielleicht eher dem Gegenteil sich zuneigt und jedenfalls sehr schwankend und unsicher ist.

Da die Ameisensäure weit empfindlicher gegen Wärme als gegen Essigsäure ist, so ist es leicht erklärlich, daß ihre Menge am größten bei der Vakuumdestillation sein, und daß sie bei Destillation unter gewöhnlichem Druck mit der Abnahme der Verkohlungsgeschwindigkeit auch selbst abnehmen wird. — Die Menge des Methylalkohols ist gleich der der Essigsäure unabhängig von der Destillationszeit. Eine Ausnahme macht die Vakuumverkohlung mit etwas niedrigerem Methylalkoholgehalt. Möglich ist, daß dieser niedrigere Gehalt im Zusammenhang mit einem höheren Gehalt an Formaldehyd

steht. Auch besteht die Möglichkeit, daß er auf einer unvollständigen Auskondensierung beruht. Erst bei Verkohlung in vollständig geschlossenem Raum im Kathodenlichtvakuum in so großer Menge, daß der Holzspiritusgehalt bestimmbar ist, kann dies endgültig entschieden werden. — Die Menge des Formaldehyds nimmt mit der Zunahme der Destillationszeit ab, was darauf hindeutet, daß derselbe der primären Reaktion angehört.

4. Das Wasser und die Kohlensäure gehören sowohl der primären als der sekundären Reaktion an.

Die Menge des Wassers wurde bei 5 mm Vakuumverkohlung zu 16,64% von dem Trockengewicht des Holzes berechnet. Bei der 14tägigen Verkohlung betrug der Berechnung gemäß die Menge des gebildeten Wassers 26% von dem Gewicht des Holzes.

Die Menge der Kohlensäure betrug bei 5 mm Vakuumverkohlung 5,95%, bei 8stündiger Verkohlung 10,17%, bei 14tägiger Verkohlung 12,62%. Diese Zahlen harmonieren gut mit dem Übergang des primären Pechs zuerst in sekundäres Pech, wobei, wie im folgenden gezeigt werden wird, der disponible Wasserstoff stark zunimmt, was eine bedeutende Kohlensäurebildung voraussetzt.

E. Die thermischen Verhältnisse bei der Verkohlung von Birkenholz.

Die Verbrennungswärme ist, soweit sie nicht experimentell im Bombenkalorimeter hat bestimmt werden können, als die Summe der Wärmewerte des Kohlenstoffs und des disponiblen Wasserstoffs berechnet worden.

Da angenommen werden konnte, daß die Verkohlungsgeschwindigkeit ziemlich stark auf das thermische Resultat einwirken würde, indem eine Zersetzung des primär entstehenden Pechs möglicherweise die eigentliche Ursache der plötzlichen Wärmeentwicklungen bildete, wie man sie bei der Verkohlung oft beobachten kann, wurden drei Serien von Untersuchungen angestellt, nämlich eine bei Destillation im ca. 5 mm Hg-Vakuum, eine in dem gewöhnlichen Ofen bei einer Verkohlungszeit von ca. 8 Stunden und eine mit einer Verkohlungszeit von 14 Tagen.

Es wäre natürlich von dem größten theoretischen Interesse gewesen, die Untersuchung an den beim höchstmöglichen Vakuum, dem Kathodenlichtvakuum, erhaltenen Produkten anzustellen. Die Verhältnisse sind hier auch aus dem Gesichtspunkte am günstigsten, weil die Verkohlung in einem absolut geschlossenen Raum stattfindet, die unerhörte Geschwindigkeit aber, mit welcher der Druck ansteigt, sobald das Kältemittel entfernt wird, macht besondere Vorrichtungen notwendig, die noch nicht ausexperimentiert worden sind.

1. Verkohlung von Birkenholz bei ca. 5 mm Quecksilberdruck.

Die Verkohlung wurde in derselben Weise, wie oben angegeben, ausgeführt. Nachdem die Gase die Ölpumpe passiert hatten, wurden sie aufgesammelt und auf gewöhnliche Weise analysiert. — Das Ergebnis der Analysen findet sich nachstehend in Tabellenform zusammengestellt. Die Zahlen bezeichnen Gewichtsprozente wasser- und aschefreier Substanz. Das Verkohlungsmaterial war, wie angeführt, lufttrockenes, gesundes Birkenholz von folgender Zusammensetzung:

Wasser	10,20 %
Asche	0,23 „
Organische Substanz	89,57 „

An dem Rohmaterial und der bei der Destillation erhaltenen Holzkohle und dem Teer ausgeführte Elementaranalysen und Bestimmungen der Kalorienzahl ergaben die in Tabelle V angeführten Resultate.

Tabelle V.

Produkte	Zusammensetzung in %			Verbrennungswärme Kal.
	C	H	O	
Birkenholz	49,49	6,04	44,47	4704
Holzkohle	83,69	3,90	16,41	7820
Teer	56,14	5,97	37,89	5547

Bei der trockenen Destillation des Holzes im 5 mm Hg-Vakuum wurde als Resultat zweier Versuche erhalten:

Holzkohle	42,231 g =	19,54 %
Destillat	150,816 g =	69,78 „
Kohlensäure	12,859 g =	5,95 „
Kohlenoxyd	7,089 g =	3,28 „
Methan	1,967 g =	0,91 „
Äthylen	0,432 g =	0,20 „
Defizit	0,732 g =	0,34 „
Summa aschefreies und trockenes Holz	216,126 g =	100,00 %

Das Defizit dürfte hauptsächlich von einer Absorption von Gasen in der Ölpumpe herrühren.

In Tabelle VI ist die Verkohlung als bei 275° geschehen angenommen worden. Die Reaktionswärme stellt die Differenz zwischen der Verbrennungswärme des Holzes und der Destillationsprodukte, berechnet bei 0°, dar. Um die bei der Trockendestillation entwickelte freie Wärme zu erhalten, muß hiervon die Wärme abgezogen werden, die zur Erhöhung der Temperatur der Destillationsprodukte auf 257° verbraucht wird, vermindert um die Wärme, die zur gleichen Erhöhung der Temperatur des Holzes verbraucht wird.

Tabelle VI.

Thermochemisches Resultat der Trockendestillation von Birkenholz bei 5 mm Hg-Vakuum.

Produkte	Gewichts-%	Verbrennungswärme in Kal.		Aufgenommene Wärme in Kal.
		pro kg	pro in Gewichts-% enthaltener Quantität	pro in Gewichts-% enthaltener Quantität
Holzkohle	19,54	7820	1528,0	12,8
Pech	37,18	5547	2062,4	88,2
Essigsäure	7,05	3500	247	14,8
Ameisensäure	2,30	1341	30,8	5,2
Methylalkohol	1,20	5310	64	4,7
Aceton	0,03	7300	2,2	—
Formaldehyd	1,30	4566	59,2	7,3
Kohlensäure	5,95	—	—	3,6
Kohlenoxyd	3,28	2430	79,7	2,2
Methan	0,91	13060	118,8	1,8
Äthylen	0,20	11860	23,7	0,3
Öle und Verlust	4,42	8260	365,1	10,5
Wasser	16,64	—	—	119,9
Summa	100,00	—	4580,9	271,3
Birkenholz	—	4704	—	100,6

Thermisches Endresultat bei Verkohlung in 5 mm Hg-Vakuum:

Reaktionswärme	Kal.	+123,1
in % der Verbrennungswärme des Holzes .	„	+ 2,6
Freigemachte Wärme	„	− 47,6
in % der Verbrennungswärme des Holzes .	„	− 1,0
Verbrennungswärme der Gase	„	+222,2
in % der Verbrennungswärme des Holzes .	„	+ 4,7

Die Reaktionswärme ist demnach zwar positiv, aber doch so schwach, daß die Destillation in ihrer Gesamtheit endothermisch wird im Gegensatz zu dem, was bei Destillation unter gewöhnlichem Druck der Fall ist. Man darf vermuten, daß es der sekundäre Verlauf der Trockendestillation oder mit anderen Worten die Zersetzung des Pechs ist, die die Wärmeentwicklung verursacht. Wir werden im folgenden sehen, daß dem wirklich so ist. Das Vakuumpech hat auch eine hohe Verbrennungswärme.

2. Verkohlung von Birkenholz bei gewöhnlichem Druck und einer Geschwindigkeit von ca. 8 Stunden.

Das Verkohlungsmaterial war ein gedrechselter Zylinder aus gesundem Birkenholz von ca. 850 g Gewicht und der Zusammensetzung:

Wasser	11,56 %
Asche	0,25 „
Organische Substanz	88,19 „
	100,00 %

An dem Rohmaterial, der Holzkohle und dem Teer ausgeführte Elementaranalysen und Bestimmungen der Verbrennungswärme ergaben bei Berechnung für Wasser und aschefreie Substanz das in Tabelle VIII angegebene Resultat.

Tabelle VII.

Produkte	Zusammensetzung in %			Verbrennungswärme Kal.
	C	H	O	
Birkenholz	49,65	6,20	44,15	4895
Holzkohle	83,00	3,84	13,16	7860
Teer	58,78	6,52	34,78	6053
Teeröl	73,00	7,42	19,58	7875

Bei der Destillation des Holzes unter gewöhnlichem Druck und bei 8 stündiger Verkohlungszeit wurde erhalten:

Holzkohle	232,860 g =	30,85 %
CO_2	76,765 g =	10,17 „
CO	26,946 g =	3,57 „
C_2H_4	1,890 g =	0,25 „
CH_4	7,390 g =	0,98 „
Destillat	404,620 g =	53,61 „
Defizit	4,301 g =	0,57 „
Summa wasser- und aschefreies Holz	754,772 g =	100,00 %

Tabelle VIII.

Thermochemisches Resultat der Trockendestillation von Birkenholz unter gewöhnlichem Druck und bei 8 stündiger Verkohlungszeit.

Produkte	Gewichts-%	Verbrennungswärme in Kal.		Aufgenommene Wärme in Kal. pro in Gewichts-% enthaltener Quantität
		pro kg	pro in Gewichts-% enthaltener Quantität	
Holzkohle	30,85	7860	2428,3	20,1
Pech	16,94	6053	1025	40,2
Essigsäure	6,77	3500	237	14,3
Ameisensäure	0,61	1341	8,2	1,4
Methylalkohol	1,49	5310	79,1	5,8
Aceton	0,20	7300	14,6	1,1
Formaldehyd	1,00	4566	45,7	5,6
Kohlensäure	10,17	—	—	6,1
Kohlenoxyd	3,57	2430	86,8	2,4
Methan	0,98	13060	128	1,8
Äthylen	0,25	11860	29,6	0,3
Überdest. Öl	3,00	7875	236,3	7,1
Unbestimmbare Kohlenstoffverb.	3,69	8598	317,3	8,8
Wasser	20,48	—	—	147,5
Summa	100,00	—	4636,4	262,5
Birkenholz	—	4895	—	100,6

Thermochemisches Endresultat bei Verkohlung unter gewöhnlichem Druck und bei 8 stündiger Destillationszeit:

Reaktionswärme	Kal.	+258,6
in % der Verbrennungswärme des Holzes	„	+ 5,3
Freigemachte Wärme	„	+ 96,7
in % der Verbrennungswärme des Holzes	„	+ 2,0
Verbrennungswärme der Gase	„	+244,4
in % der Verbrennungswärme des Holzes	„	+ 5,0

Der rein thermische Verlauf der Trockendestillation ist somit als wenig abweichend von dem bei den theoretischen Verkohlungsversuchen befunden worden. Doch beträgt die freigemachte Wärme hier nur 97,9 Kal., während sie bei den genannten Versuchen auf 289 Kal. berechnet war. Der erstere Betrag hat größere Wahrscheinlichkeit für sich, denn er genügt zwar, um den Selbstverkohlungsprozeß auszuführen, nicht aber, um das Holz auf Verkohlungstemperatur zu erhitzen, so daß wasserfreies Holz nicht selbstverkohlen kann, wenn es an einem Punkte zuerst auf Verkohlungstemperatur erhitzt wird, was, wie sich auch herausstellen dürfte, wirklich der Fall ist.

3. Verkohlung von Birkenholz bei gewöhnlichem Druck und einer Verkohlungsgeschwindigkeit von 14 Tagen.

Das Birkenholz hatte die Zusammensetzung:

Wasser	10,3 %
Asche	0,27 „
Organische Substanz	89,43 „
	100,00 %

An dem Rohmaterial, der Holzkohle und dem Teer ausgeführte Elementaranalysen und Bestimmungen der Verbrennungswärme ergaben das in Tabelle IX angeführte Resultat, berechnet für wasser- und aschefreie Substanz.

Tabelle IX.

Produkte	Zusammensetzung in %			Verbrennungswärme Kal.
	C	H	O	
Birkenholz	49,49	6,04	44,47	4771
Holzkohle	86,16	3,82	10,02	8097
Teer	62,68	5,95	31,35	6343

Bei der Destillation des Holzes unter gewöhnlichem Druck und bei 14tägiger Destillationszeit wurde erhalten:

Holzkohle	282,131 g =	42,94 %
Kohlensäure	82,932 g =	12,62 „
Kohlenoxyd	14,390 g =	2,19 „
Methan	4,365 g =	0,10 „
Äthylen	0,682 g =	0,67 „
Destillat	256,832 g =	39,10 „
Defizit	15,589 g =	2,38 „
Summa wasser- und aschefreies Holz	656,921 g =	100,00 „

Das vorhandene Defizit rührt wahrscheinlich teilweise von leichtflüchtigen Ölen her.

Tabelle X.

Thermochemisches Resultat der Trockendestillation von Birkenholz bei gewöhnlichem Druck und 14 tägiger Verkohlungszeit.

Produkte	Gewichts-%	Verbrennungswärme in Kal.		Aufgenommene Wärme in Kal.
		pro kg	pro in Gewichts-% enthaltener Quantität	pro in Gewichts-% enthaltener Quantität
Holzkohle	39,44	8097	3193	25,8
Pech	1,81	6343	114,8	4,3
Essigsäure	6,48	3500	226,8	13,7
Ameisensäure	0,33	1341	4,4	0,8
Methylalkohol	1,77	5310	94	6,9
Aceton	0,20	7300	14,6	0,5
Formaldehyd	0,70	4566	31,9	3,9
Kohlensäure	12,62	—	—	7,6
Kohlenoxyd	2,19	2430	53,2	1,5
Methan	0,67	13060	83,5	1,2
Äthylen	0,10	11860	11,9	0,1
Öl	7,61	8173	62,2	18,1
Wasser	26,08	—	—	187,9
Summa	100,00	—	4450,1	273,3
Birkenholz	—	4791	—	100,6

Thermochemisches Endresultat bei Verkohlung unter gewöhnlichem Druck und bei 14 tägiger Destillationszeit:

Reaktionswärme	Kal.	+340,9
in % der Verbrennungswärme des Holzes	„	+ 7,1
Freigemachte Wärme bei der Destillation	„	+169,2
in % der Verbrennungswärme des Holzes	„	+ 3,5
Verbrennungswärme der brennbaren Gase	„	+148,6
in % der Verbrennungswärme des Holzes	„	+ 3,1

Diese Verkohlung hat sich demnach einem thermischen Grenzwert in entgegengesetzter Richtung wie die Vakuumverkohlung genähert.

4. Thermische Übersicht über den Verkohlungsverlauf in den drei Verkohlungsversuchen. Endtemperatur 400°.

		5 mm Hg-Vakuum	Verkohlungszeit 8 Stdn.	14 Tage
Reaktionswärme	Kal.	+123,1	+258,6	+340,9
in % der Verbrennungswärme des Holzes	„	+ 2,6	+ 5,3	+ 7,1
Freigemachte Wärme	„	− 47,6	+ 96,7	+169,2
in % der Verbrennungswärme des Holzes	„	− 1,0	+ 2,0	+ 3,5

Die thermisch nullwertigen Trockendestillationsprodukte sind Wasser und Kohlensäure. Ihre Mengen betrugen in den drei Versuchen:

		5 mm Hg-Vakuum	8 stündige Destillation	14 tägige Destillation
H_2O	%	16,64	20,48	26,08
CO_2	„	5,95	10,17	12,62

Die thermisch verschiedenen Ergebnisse liegen demnach offenbar in diesem Umstande, d. h. mit anderen Worten, die Zersetzung des Pechs in Koks, Wasser und Kohlensäure ist ein Prozeß, der ausschließlich veranlaßt, daß Wärme bei Trockendestillation unter gewöhnlichem Druck frei wird.

5. Trockendestillation von Pech.

Daß bei der Trockendestillation des Pechs wirklich Wärme entwickelt wird, läßt sich auf folgende Weise nachweisen. Ein Kolben wurde mit ca. 100 g Öl gefüllt und im Ölbade erhitzt. Sowohl der Kolben als auch das Ölbad waren mit Thermometern versehen. Die Erhitzung geschah langsam. Zwischen 230° und 275° stand das äußere Thermometer durchschnittlich 4° höher als das innere. Danach wurde das Öl durch ca. 100 g Pech ersetzt, worauf auf dieselbe Weise erhitzt wurde. Das innere Thermometer stand nun im Durchschnitt 5° höher als das äußere. Die Destillation konnte nicht weiter als bis zu ca. 275° getrieben werden, da die Masse so zähe wurde, daß sie den ganzen Kolben ausfüllte, so daß der Versuch ab-

gebrochen werden mußte. Das Destillat enthielt nur Spuren von Säure und keinen Methylalkohol oder Aceton (spez. Gew. des Destillats nach Destillation mit Alkali 1,00015), was der beste Beweis dafür zu sein scheint, daß eine langsamere Destillation, die eine vermehrte Verkohlung des Teers mit sich bringt, nicht direkt die Ausbeute von Essigsäure bzw. Ameisensäure, auch nicht die von Holzspiritus erhöhen kann.

F. Lassen sich aus der obigen Untersuchung Schlüsse für die Holzverkohlungstechnik ziehen?

In Anbetracht der verschiedenen und wohl oft ziemlich schlechten Beschaffenheit des Kohlholzes und des Vorhandenseins der Rinde, worauf hier keine Rücksicht genommen worden ist, können natürlich die in dieser Abhandlung angegebenen Ausbeuten, besonders die von Essigsäure und Methylalkohol, der, wenigstens was Birkenholz betrifft, wichtigsten Nebenprodukte, nie völlig erreicht werden. Da diese beiden Stoffe sich als Konstanten erwiesen haben, die von der Größe des Ofens und der Menge des Durchsatzes unabhängig sind, so sollte es freilich möglich sein, vorausgesetzt daß man für eine bestimmte Art von Holz die Ausbeute kennt, aus der Menge des Holzes die Ausbeute zu berechnen und umgekehrt. Da es indessen fast an das Unmögliche grenzt, sowohl die Menge destillierten Trockenholzes als auch genau die Ausbeuten unter den in der Praxis herrschenden Verhältnissen zu bestimmen, so dürfte damit nicht viel gewonnen sein. Andererseits kann man jedoch im Anschluß an die in dieser Abhandlung gewonnenen Resultate bestimmen, wie weit das spätere Stadium

Tabelle XI.

Das Verhältnis zwischen den Mengen Essigsäure und Ameisensäure bei Trockendestillation von Birkenholz unter verschiedenen Verhältnissen.

Verkohlungsgeschwindigkeit	Essigsäure	Ameisensäure
Kathodenlichtvakuum . . .	100	34
5 mm Hg-Vakuum	100	31,2
3 Stdn. Verkohlungszeit . .	100	10,9
8 „ „ . .	100	9,0
16 „ „ . .	100	8,4
14 Tage „ . .	100	5,1

des Trockendestillationsprozesses gediehen ist, und nur gegenüber diesem besteht eine Möglichkeit der Beeinflussung. Das Verhältnis zwischen der konstanten Essigsäure und der variablen Ameisensäure (Tabelle XI) muß nämlich ein treues Bild von der mittleren Verkohlungsgeschwindigkeit geben.

Wir finden, daß in diesem Verhältnis, auch abgesehen von der Vakuumdestillation, die ausschließlich theoretische Bedeutung hat, die Ameisensäurezahlen stark variieren, ja, es ist keineswegs unmöglich, daß in der Praxis größere Ameisensäurezahlen als 10,9 erhalten werden können, da die wirkliche Verkohlungsgeschwindigkeit oft viel größer sein dürfte als die von uns angewandte. Nun ist in dieser Abhandlung gezeigt worden, daß die Ameisensäure in untrennbarem Zusammenhang mit dem Pechgehalt der Holzsäure und mit der Ausbeute und der Beschaffenheit der erhaltenen Holzkohlen steht. Es ist demnach leicht ersichtlich, daß eine hohe Ameisensäurezahl hohen Pechgehalt der Holzsäure und eine niedrigere Ausbeute von Kohle loserer Beschaffenheit angibt, kurz Phänomene, die darauf hindeuten, daß die Verkohlungsgeschwindigkeit groß gewesen ist; natürlich gilt auch das Gegenteil: eine niedrige Ameisensäurezahl gibt an, daß die Verkohlungsgeschwindigkeit gering gewesen ist mit dadurch bedingtem niedrigem Pechgehalt und hoher Ausbeute an festerer Kohle. Sinkt dagegen die Ameisensäurezahl unter die Ziffer 5, so ist dies ein sicheres Zeichen dafür, daß die Destillationsprodukte stark überhitzt worden sind, bevor sie die Retorte verlassen, woher man erwarten kann, daß sowohl die Essigsäure als der Methylalkohol mehr oder weniger unter ihre Konstanten gesunken sind. Es sei indessen hier zum Schluß bemerkt, daß das hier Angeführte streng genommen als nur für gesundes Birkenholz geltend bewiesen worden ist.

Zusammenfassung der Ergebnisse.

1. Die trockene Destillation des Birkenholzes hat einen primären und einen sekundären Verlauf.

Der primäre Verlauf geschieht am reinsten in hohem Vakuum (Kathodenlichtvakuum), wo das Pech wirklich überdestilliert, und zwar im wesentlichen nach der Formel:

$2\,C_{42}H_{60}O_{28}$ =	$3\,C_{10}H_8O$	$+ 19\,H_2O$	$+ 3\,CO_2$
Holz 100 %	primäre Holzkohle = 20,8 %	prim. Wasser = 16,8 %	prim. Kohlensäure = 6,5 %
$+ 3\,CO$	$+ 2{,}5\,CH_3COOH$	$+ HCOOH$	$+ CH_3OH$
4,1 %	7,5 %	2,2 %	1,6 %
$+ C_{36}H_{42}O_{18}$		$+ C_5H_8O$	
Pech = 36 %	Pechöle, Formaldehyd usw. = 4,2 %.		

Der sekundäre Verlauf geschieht am vollständigsten (bei hohem Druck oder) unter gewöhnlichem Druck bei äußerst langsamer Temperatursteigerung, wobei kein Pech erhalten wird, und zwar im wesentlichen nach der Formel:

$C_{36}H_{42}O_{18}$ =	$C_{30}H_{30}O_3$	$+ 9\,H_2O$	$+ 2\,CO_2$	$+ C_4H_6$
Pech = 36 %	sek. Holzkohle = 21,1 %	sek. Wasser = 8 %	sek. Kohlensäure = 4,3 %	sek. Öle usw. = 2,8 %

Je langsamer die Temperatursteigerung demnach geschieht, um so geringer gestaltet sich die Ausbeute an Pech, und um so höher steigt die Ausbeute an Holzkohle, Wasser, Kohlensäure und Pechölen.

2. Die Menge der Essigsäure ist bei Destillation unter gewöhnlichem Druck nahezu unabhängig von der Verkohlungsgeschwindigkeit gewesen und hat für wasser-, asche- und rindenfreies, geradfaseriges, gesundes Birkenholz etwa 6,5 % betragen. Bei der Trockendestillationstemperatur, 250°—400°, ist demnach die Essigsäure bei der Konzentration, die dabei vorkommt, nahezu beständig, doch gehen ein oder einige Prozente davon in Aceton über. Bei Destillation im Vakuum ist die Menge der Essigsäure etwa 0,5 % größer.

3. Die Menge der Ameisensäure ist am größten bei Vakuumverkohlung gewesen, 2,3 %. Bei Trockendestillation unter gewöhnlichem Druck nimmt sie mit sinkender Geschwindigkeit von 0,7 % bei 3 stündiger Verkohlung auf 0,3 % bei 14 tägiger Verkohlung ab. Die Ameisensäure ist demnach bei der Trockendestillationstemperatur des Holzes in der Konzentration, in der sie primär entsteht, nicht beständig.

4. Die Menge Methylalkohol ist gleichfalls unabhängig von der Verkohlungsgeschwindigkeit gewesen und hat etwa 1,5 % von dem Gewicht des wasser- und aschefreien Holzes

betragen. Methylalkohol ist somit gleich der Essigsäure bei der Trockendestillationstemperatur des Holzes in der Konzentration, in der sie dabei vorkommt, beständig.

5. Wasser und Kohlensäure nehmen mit abnehmender Verkohlungsgeschwindigkeit zu.

6. Der Acetongehalt ist nahezu gleich Null bei Vakuumdestillation gewesen. Bei Destillation unter gewöhnlichem Druck stieg er von 0,15% auf 0,3% bei abnehmender Verkohlungsgeschwindigkeit. Aceton ist demnach wesentlich ein sekundäres Produkt der Essigsäure.

7. Holzsäure von Birkenholz enthält Formaldehyd im Betrage von 1% des Trockengewichts des Holzes. Derselbe wird leicht durch Alkalien in Ameisensäure und Methylalkohol umgewandelt.

8. Der Gehalt der Holzsäure an flüchtiger Säure kann nicht durch Neutralisierung mit Kalk, Konzentration des essigsauren Kalks und Destillation mit Phosphorsäure bestimmt werden. Er wird am besten durch Titrieren nach vorhergehender Extraktion der Phenole mittels Chloroform bestimmt.

9. Die Ameisensäure wird durch Kochen der Holzsäure mit gelbem Quecksilberoxyd und Aufnahme der entwickelten Kohlensäure in einen gewogenen Kaliapparat bestimmt.

10. Die Reaktionswärme der Trockendestillation, berechnet für 0°, ist positiv sowohl bei dem primären als bei dem sekundären Verlauf befunden worden, was in der Abspaltung des thermisch nullwertigen Wassers und der Kohlensäure seinen Grund hat. Sie ist demnach am niedrigsten bei Destillation im Vakuum (2,6% der Verbrennungswärme des Holzes) und steigt bei Destillation unter gewöhnlichem Druck mit der Abnahme der Verkohlungsgeschwindigkeit (von 5,3% bei 8stündiger Verkohlung auf 7,1% bei 14tägiger Verkohlung, alles in Prozenten der Verbrennungswärme des Holzes).

11. Die bei der Trockendestillation freigemachte Wärme ist negativ bei Destillation im Vakuum (−1,0% von der Verbrennungswärme des Holzes), aber positiv bei Destillation unter gewöhnlichem Druck (+2,0% bei 8stündiger Verkohlung, 3,5% bei 24tägiger Verkohlung, alles in Prozenten von der Verbrennungswärme des Holzes). Der Betrag der in den „theo-

retischen Verkohlungsversuchen“ berechneten freigemachten Wärme ist zu hoch.

12. Das Verhältnis zwischen dem Essigsäuregehalt der Holzsäure (= 100) und dem Ameisensäuregehalt (hier Ameisensäurezahl genannt) ist charakteristisch für den Verlauf der Verkohlung. Die Ameisensäurezahl der Vakuumverkohlung für Birkenholz ist 32, bei Destillation unter gewöhnlichem Druck und bei großer Verkohlungsgeschwindigkeit 11, bei sehr geringer Geschwindigkeit 5. Die Ameisensäurezahl gibt demnach ein Maß für die Geschwindigkeit der Verkohlung und damit auch für die Pechmenge in der Säure, für die Kohlenausbeute und für die Beschaffenheit der Kohle ab. Sinkt sie unter 5, so hat eine starke Überhitzung der Reaktionsprodukte stattgefunden.

Mit Verkohlungsgeschwindigkeit ist die Zeit gemeint, die nötig ist, um so gleichförmig wie möglich die Temperatur bei einer bestimmten Menge Holz von 250° auf 400° zu erhöhen.

Stockholm, Juli 1914.

Über Anilidochinone.

Einwirkung von α-Naphtochinon auf p-, m- und o-Aminobenzoesäure;

von

Rudolf Hauschka.

[Mitteilung aus dem Laboratorium für Chem. Technologie organ. Stoffe d. k. k. Techn. Hochschule in Wien.]

In letzter Zeit haben W. Suida[1]) und gleichzeitig Scharwin[2]) darauf hingewiesen, daß das Anfärben von Wolle darauf zurückzuführen sei, daß die chinoide Gruppe des Farbstoffes auf die aktive Aminogruppe der Proteine einwirke. Die Eigenschaften der Färbung stehen mit den Eigenschaften der Anilidochinone in Einklang.

---

[1]) Zeitschr. physiolog. Chem. 85, 308.

[2]) Zeitschr. angew. Chem. 1913, S. 254.

Es dürfte also das Studium der Einwirkung der Chinone auf Aminosäuren ganz neue Ausblicke in dieser Hinsicht eröffnen.

Ville und Astre[1]) und Astre-Stevignon[2]) haben die Reaktion zwischen Benzochinon und Trichlorbenzochinon einerseits und o-Aminobenzoesäure und o-Aminozimmtsäure andrerseits studiert. Als Reaktionsprodukte erhielten sie vorzugsweise Dianilidochinone und Dianilidochinonanile, wenn die Reaktion in Eisessiglösung vorgenommen wurde.

Im Gegensatze hierzu erhielt ich bei vorliegender Untersuchung der Einwirkung von α-Naphtochinon auf para-, meta- und ortho-Aminobenzoesäure trotz weitgehendster Variation der Versuchsbedingungen immer nur Monoanilidochinone. Es scheint sich dieses Ergebnis den bisherigen Erfahrungen einzuordnen.

Die Bildung von Monoanilidochinonen der Benzolreihe ist nur in vereinzelten Fällen bekannt, und zwar in der Regel nur dann, wenn die para-Stellung besetzt ist. Unter den Anilidochinonen der Naphtalinreihe dagegen sind bisher nur Monoanilidochinone bekannt. Diese Tatsache dürfte ihre Erklärung darin finden, daß ein Fall von sterischer Hinderung vorliegt: Es ist bisher noch nicht beobachtet worden, daß in ein Benzochinon zwei Moleküle eines Amins in der Ortostellung zueinander eingetreten wären; da aber im α-Naphtochinon nur die beiden benachbarten Stellungen 2 und 3 verfügbar sind, kann sich eben nur ein Monoanilidonaphtochinon bilden.

Die unter den Reaktionsprodukten der Benzochinone mit Aminen oft anzutreffenden Additionsverbindungen sind in der Naphtalinreihe ganz unbekannt.

Auch Naphtochinonanile sind bisher seltene Erscheinungen. Eine Ausnahme bilden die Amino-[3]) und Iminochinone[4]) und die β-Naphtochinone[5]), obgleich es bei letzteren zweifelhaft erscheint, ob tatsächlich Chinonanile gebildet werden oder ob

---

[1]) Bull. soc. chim. 13, 746; 15, 1027.

[2]) Daselbst 15, 1029.

[3]) Miller-Smirnow, Chem. Centr. 1910, I, S. 926; Kronfeld, Ber. 17, 715.

[4]) Kehrmann, Ber. 23, 2452.

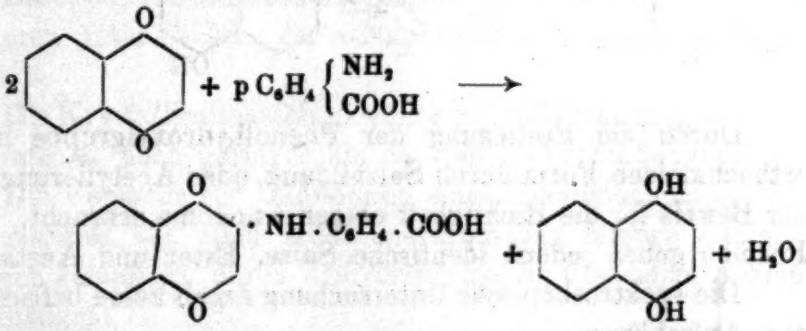
[5]) Jacobson, Ann. Chem. 211, 82; Lagodzinsky-Hardin, Ber. 27, 3072.

eine Umlagerung in die parachinoide Form unter Bildung eines isomeren Oxy-Anilidonaphtochinons eintritt.

Als Lösungsmittel der Reaktionskomponenten benutzte ich vor allem das Wasser, da es einerseits bei den bisherigen Untersuchungen arg vernachlässigt wurde, obwohl das Reaktionsprodukt, wenn man so sagen darf, eine Funktion des Lösungsmittels der Reaktionskomponenten ist, andrerseits es als einziges technisches Lösungsmittel in Betracht kommt und deshalb nur die Untersuchung der Reaktion in wäßriger Lösung zur Aufhellung der in Frage kommenden Probleme beitragen kann.

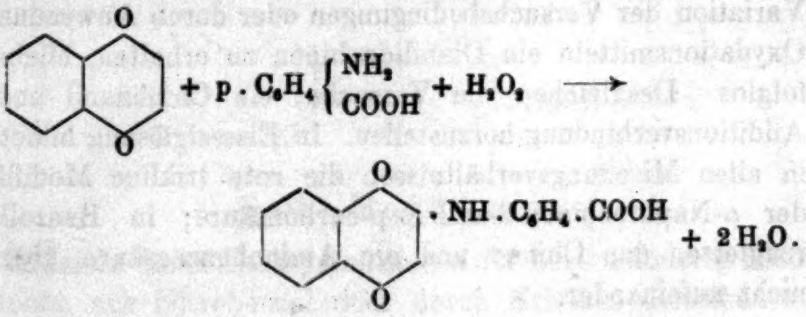
α-Naphtochinon und p-Aminobenzoesäure.

Die Reaktion verläuft am glattesten in der Kälte und im Verhältnis 2 Chinon : 1 Aminosäure.



Die Reaktion ist nach 5 Monaten noch nicht zum Stillstand gekommen und es fallen nach oftmaligem Abfiltrieren immer wieder nach einigen Tagen Flocken aus. Da das Produkt in Wasser unlöslich ist, ist der ausfallende Niederschlag ein Maß der Reaktionsgeschwindigkeit.

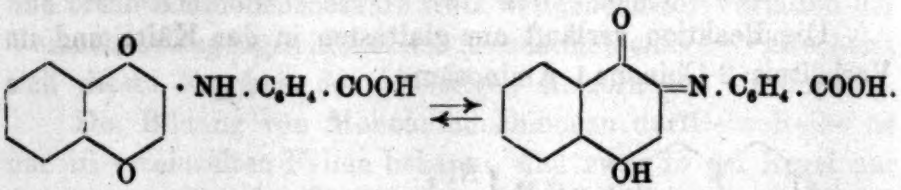
Durch Oxydationsmittel wird die Reaktion ein wenig beschleunigt. Gleichzeitig wird dadurch bei gleicher Ausbeute eine nicht unbedeutende Ersparnis an Chinon erzielt.



Je nachdem die Reaktion in der Wärme oder in der Kälte, in konzentrierter oder verdünnter Lösung vorgenommen wird, wird derselbe Körper in orangegelben oder tief purpurroten Flocken erhalten.

Durch Umkrystallisieren aus Nitrobenzol oder Eisessig erhält man orangegelbe rhombische Nadeln oder purpurrote trikline Blättchen, die beim Erhitzen auf 178° wieder in die orangegelben rhombischen Nadeln übergehen.

Eine Isomerie erscheint in diesem Falle ausgeschlossen. Eine mögliche Erklärung wäre die Annahme einer Art Tautomerie zwischen parachinoider und orthochinoider Form.



Durch die Festlegung der Phenolhydroxylgruppe in der orthochinoiden Form durch Salzbildung oder Acetylierung wäre der Beweis für die Richtigkeit obiger Annahme erbracht. Beide Formen geben jedoch identische Salze, Ester und Acetate.

Die spektroskopische Untersuchung ergab keine befriedigenden Aufschlüsse.

Zudem habe ich bei Durchführung der Reaktion in alkoholischer Lösung eine dritte Modifikation erhalten, rote rhombische Nadeln, die sich mit den durch Sublimation der beiden anderen Modifikationen im Kohlensäurestrom erhaltenen Nadeln identisch erwiesen. Durch Erhitzen auf 250° gehen auch sie in die gelben rhombischen Nadeln über. Die in der Hitze stabile Modifikation ist also die gelbe.

Die Versuche, durch andere Mischungsverhältnisse und Variation der Versuchsbedingungen oder durch Anwendung von Oxydationsmitteln ein Dianilidochinon zu erhalten, blieben erfolglos. Desgleichen die Versuche, ein Chinonanil und eine Additionsverbindung herzustellen. In Eisessiglösung bildete sich in allen Mischungsverhältnissen die rote trikline Modifikation der α-Naphtochinon-2-anilido-p-carbonsäure; in Benzollösung reagierten das Chinon und die Aminobenzoesäure überhaupt nicht aufeinander.

α-Naphtochinon und m-Aminobenzoesäure.

Die Reaktion zwischen α-Naphtochinon und m-Aminobenzoesäure geht unter denselben Bedingungen vor sich, wie sie bei der para-Verbindung festgelegt wurden.

Die α-Naphtochinon-2-anilido-m-carbonsäure kommt nur in einer Form vor.

Im allgemeinen besitzen die meta-Verbindungen und ihre Derivate eine geringere Krystallisationsfähigkeit als die entsprechenden para-Verbindungen.

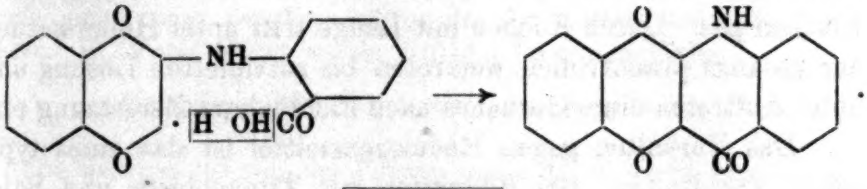
Die Versuche, ein Dianilidochinon, ein Chinonanil oder eine Additionsverbindung herzustellen, blieben erfolglos.

α-Naphtochinon und o-Aminobenzoesäure.

Die o-Aminobenzoesäure reagiert gleichfalls wie die beiden Isomeren unter Bildung der α-Naphtochinon-2-anilido-o-carbonsäure.

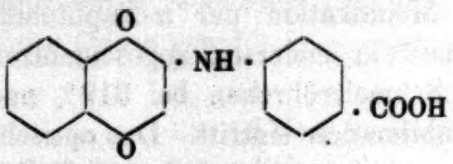
Die Krystallisationsfähigkeit der ortho-Verbindung und ihrer Derivate ist noch geringer als die der m-Verbindungen.

Die Versuche zur Darstellung eines Dianilidochinons, eines Chinonanils und einer Additionsverbindung blieben erfolglos; dagegen gelang es, durch Anhydrisierung zu folgendem Acridon zu gelangen:



Experimenteller Teil.

α-Naphtochinon-2-anilido-p-carbonsäure,



a) Gelbe Modifikation.

Erhalten durch Umkrystallisieren der beiden anderen Modifikationen aus Nitrobenzol oder durch Erhitzen derselben auf

178°, bzw. 260°, oder auch als direktes Produkt der Einwirkung von α-Naphtochinon auf p-Aminobenzoesäure im Verhältnis 2:1 in heißer konzentrierter wäßriger Lösung.

Statt Nitrobenzol kann auch Aceton, Amyl- und Butylalkohol verwendet werden, doch ist die Krystallisationsfähigkeit in Nitrobenzol am größten.

Aus Nitrobenzol krystallisiert der Körper in orangegelben bis bronzefarbenen Nadeln mit starkem Metallglanz aus. Im Mikroskop zeigen sie sich als hellgelbe, schwertförmige, massige Nadeln. Durch Erhitzen der beiden anderen Modifikationen erhält man orangegelbe glänzende Nadeln, die jedoch bedeutend kleiner sind als die aus Nitrobenzol erhaltenen.

Aus wäßriger Lösung erhält man orangegelbe krystallinische Flocken, die aus kleinen gelben Nadeln bestehen. Die α-Naphtochinon-2-anilido-p-carbonsäure ist in Äther, Petroläther, Benzol und kaltem Wasser unlöslich, in heißem Wasser in Spuren löslich, in Alkohol, Chloroform, Essigäther, Toluol und Aceton schwer löslich, in Nitrobenzol, Eisessig und Phenol löslich. Als Carbonsäure bildet sie wohlcharakterisierte Salze und Ester und ist daher auch in Alkalihydroxyden und deren Carbonaten leicht löslich. Durch Säuren wird sie wieder in roten Flocken ausgefällt. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit prachtvoller tiefroter Farbe; Wasser fällt wieder in orangeroten Flocken aus. Durch Kochen mit Lauge tritt unter Hellerwerden der anfangs prachtvollen weinroten bis rotvioletten Lösung und unter Auftreten eines Geruches nach Fichtenharz Zersetzung ein.

Das Verhalten gegen Reduktionsmittel ist das eines typischen Farbstoffes. Bei Reduktion mit Titanchlorür und Salzsäure in konzentrierter Eisessiglösung fällt der Leukokörper, die α-Naphtohydrochinon-2-anilido-p-carbonsäure in farblosen glänzenden Nadeln aus, die an der Luft sofort rot werden.

Die gelbe Modifikation der α-Naphtochinon-2-anilido-p-carbonsäure schmilzt im beiderseits zugeschmolzenen, mit Kohlensäure gefüllten Schmelzröhrchen bei 319°, nachdem bei 250° eine teilweise Sublimation eintritt. Das optische Verhalten der gelben Nadeln zwischen zwei gekreuzten Nicols entspricht dem der rhombischen Krystalle. Da die Nadeln ihre Hauptachse mit der Achse des Mikroskopes schwer zur Deckung bringen ließen, konnte eine sichere Entscheidung über das

optische Verhalten in der Richtung der Hauptachse schwer gefällt werden. Eine Abweichung des Verhaltens in dieser Richtung konnte nicht beobachtet werden.

Die Ermittlung des Reaktionsverlaufes in wäßriger Lösung geschah durch quantitative Bestimmung der Reaktionsprodukte einerseits und Bestimmung des in die Reaktion eingetretenen α-Naphtochinons andrerseits.

3,25 g reines, hydrochinonfreies α-Naphtochinon (dargestellt aus α-Naphtolorange) wurde in 2 Litern Wasser eben gelöst, 1,49 g p-Aminobenzoesäure in 200 ccm Wasser zugesetzt und erkalten gelassen. Nach eintägigem Stehen wurden die ausgefallenen Flocken filtriert, mit Alkohol und Äther gewaschen und gewogen.

Gefunden: 1,28 g $C_{10}H_5\begin{cases}O_2\\NH.C_6H_4.COOH\end{cases}$.

Das Filtrat wurde genau auf 2500 ccm aufgefüllt und in 50 ccm desselben mit Fehlingscher Lösung das Naphtohydrochinon bestimmt. Die Reduktion der Fehlingschen Lösung geht bei etwa 50° glatt nach der folgenden Gleichung vor sich:

$$C_{10}H_6(OH)_2 + 2CuO \longrightarrow C_{10}H_6O_2 + Cu_2O + H_2O.$$

Eine Zersetzung des α-Naphtochinons erfolgt bei vollkommen reinem Chinon erst bei 100° und es konnte eine bedeutende Kupferoxydulausscheidung erst nach längerem Kochen wahrgenommen werden. Im übrigen wurde genau nach den Vorschriften der Invertzuckerbestimmung verfahren. In 50 ccm Filtrat wurden 0,0113 g Cu ausgeschieden.

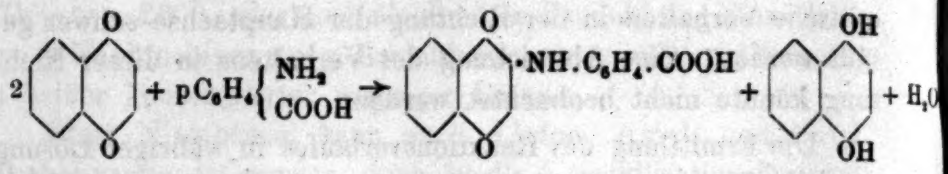
Gefunden: 0,70 g $C_{10}H_6(OH)_2$ im Gesamtfiltrat.

In weiteren 100 ccm des Filtrats wurde das überschüssige Naphtochinon bestimmt und durch Subtraktion von der Gesamteinwage an Naphtochinon das in die Reaktion eingetretene gefunden. Die 100 ccm Filtrat wurden mit Äther ausgeschüttelt und nach Willstätter und Majima[1]) titriert. Die Thiosulfatlösung wurde auf reines Chinon gestellt. (0,1750 g Naphtochinon entsprechen 12,70 ccm Thiosulfatlösung.)

Das überschüssige Chinon schied Jod, entsprechend 5,30 ccm Thiosulfatlösung, aus.

Gefunden:	1,84 g Chinon im Gesamtfiltrat
Gesamteinwage war:	3,25 g Chinon
Daher:	1,41 g Chinon, das reagierte.

[1]) Ber. 43, 1174.



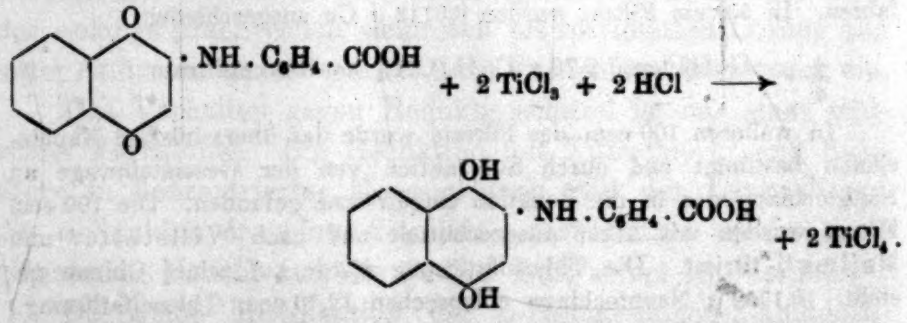
Berechnet	316	293	160
	1,41	1,30	0,71
Gefunden	1,41	1,28	0,70
Hydrochinon berechnet für Ausbeute		1,28	0,70

I. 0,1545 g der orangeroten Flocken gaben bei der Verbrennung 0,3967 g CO_2 und 0,0560 g H_2O; 0,1858 g derselben gaben bei 756 mm und 16° 7,40 ccm Stickstoff.

II. 0,0959 g der aus Nitrobenzol erhaltenen Nadeln gaben 0,2454 g CO_2 und 0,0347 g H_2O; 0,1328 g derselben gaben bei 754 mm und 16° 5,40 ccm Stickstoff.

	Gefunden:		Berechnet für $C_{10}H_5\{^{O_2}_{NH.C_6H_4.COOH}$:
	I.	II.	
C	70,03	69,78	69,63 %
H	4,03	4,02	3,76 „
N	4,60	4,70	4,78 „.

Die α-Naphtochinon-2-anilido-p-carbonsäure und ihre Derivate lassen sich in Eisessiglösung durch Titanchlorür und Salzsäure glatt reduzieren, wodurch ein Farbenumschlag von dunkelrot in hellgrün eintritt.



Die Anwendung einer Titanchlorürlösung von bekanntem Reduktionswert gestattet also eine rasche und bequeme Konstitutionsermittlung des zu untersuchenden chinoiden Körpers. Die Lösung wird bereitet, indem man 100 ccm 15 prozent. Kahlbaumsche Titanchlorürlösung mit 100 ccm konzentrierter Salzsäure auskocht, mit ausgekochtem Wasser auf 2 Liter auffüllt und im Wasserstoffstrom erkalten läßt. Die Lösung wurde

unter Wasserstoff in dem von Siegmund[1]) beschriebenen Apparat mit modifizierter Bürette aufbewahrt.

Die Titerstellung geschah mit Mohrschem Salz, das zuvor mit Permanganat genau zu Oxydsalz oxydiert wurde. Als Indikator diente Rhodanammon. Gleichzeitig wurde eine Eisenalaunkontrollösung hergestellt, deren Wirkungswert mit der Titanchlorürlösung bestimmt, jederzeit eine rasche Kontrolle ermöglichte.

Die Titration erfolgte stets im Kohlensäurestrom, der zuvor eine Waschflasche mit soda-alkalischer Eisenoxydultartratlösung passierte.

Der Umschlag ist am schärfsten in kalter, nicht zu konzentrierter Lösung.

I. 0,3256 g der orangeroten Flocken verbrauchten 46,50 ccm $TiCl_3$-Lösung. (1 ccm $TiCl_3$ entspr. 0,00376 g Naphtochinon.)

II. 0,0586 g der aus Nitrobenzol erhaltenen Nadeln verbrauchten 5,90 ccm $TiCl_3$-Lösung. (1 ccm $TiCl_3$ entspr. 0,0053 g Naphtochinon.)

III. 0,0718 g derselben verbrauchten 7,30 ccm $TiCl_3$-Lösung. (1 ccm $TiCl_3$ entspr. 0,0053 g Naphtochinon.)

	Gefunden:			Berechnet für $C_{10}H_5\begin{cases}O_2\\NH.C_6H_4.COOH\end{cases}$:
	I.	II.	III.	
Naphtochinon	53,6	53,4	53,9	53,9 %

b) rote trikline Modifikation.

Erhalten durch Umkrystallisieren der beiden anderen Modifikationen aus Eisessig oder als direktes Produkt der Einwirkung von α-Naphtochinon auf p-Aminobenzoesäure in verdünnter kalter Lösung. Im ersten Falle erhält man sie in prachtvollen purpurroten metallglänzenden Blättchen, im zweiten Falle in purpurroten krystallinischen Flocken.

Das chemische Verhalten der roten triklinen Modifikation ist dem der gelben Modifikation vollständig gleich. Der Schmelzpunkt stimmt mit dem der gelben Modifikation überein, da die rote trikline Modifikation bei 178° in die gelbe übergeht. Der Übergangspunkt wurde durch allmähliche Einengung des Intervalles und jeweilige mikroskopische Untersuchung bestimmt.

[1]) Wien. Mon. 1912, S. 1431.

Bei 177° zeigten sich die roten Blättchen noch unversehrt erhalten, bei 180° waren bereits sämtliche in kleine gelbe Nadeln zerfallen. Bei 178° zeigte sich der Beginn des Zerfalles.

Das optische Verhalten der roten Blättchen zwischen gekreuzten Nicols entspricht dem triklinen System.

I. 0,1093 g der purpurroten Flocken gaben bei der Verbrennung 0,2284 g CO_2 und 0,0463 g H_2O; 0,1950 g derselben gaben bei 756 mm und 14° 8,00 ccm Stickstoff.

II. 0,0840 g der aus Eisessig erhaltenen roten Blättchen gaben 0,2136 g CO_2 und 0,0290 g H_2O.

III. 0,0944 g der bei der Reaktion in Eisessig erhaltenen roten Blättchen gaben 0,2405 g CO_2 und 0,0324 g H_2O.

	Gefunden:			Berechnet für $C_{10}H_5\begin{cases}O_2\\NH.C_6H_4.COOH\end{cases}$:
	I.	II.	III.	
C	69,69	69,35	69,50	69,63 %
H	3,85	3,83	3,81	3,76 „
N	4,78	—	—	4,78 „ .

I. 0,0928 g der purpurroten Flocken verbrauchten 9,40 ccm $TiCl_3$-Lösung. (1 ccm $TiCl_3$ entspr. 0,0053 g Naphtochinon.)

II. 0,0344 g der roten, aus Eisessig erhaltenen Blättchen verbrauchten 3,50 ccm $TiCl_3$-Lösung. (1 ccm entspr. 0,0053 g Naphtochinon.)

III. 0,0709 g der bei der Reaktion in Eisessig erhaltenen Blättchen verbrauchten 10,15 ccm $TiCl_3$-Lösung. (1 ccm $TiCl_3$ entspr. 0,00376 g Naphtochinon.)

	Gefunden.			Berechnet für $C_{10}H_5\begin{cases}O_2\\\cdot NH.C_6H_4.COOH\end{cases}$:
	I.	II.	III.	
Naphtochinon	53,7	53,9	53,8	53,9 % .

c) Rote rhombische Modifikation.

Erhalten als direktes Produkt der Einwirkung von α-Naphtochinon auf p-Aminobenzoesäure in alkoholischer Lösung in rubinroten glänzenden Nadeln.

Durch Sublimation der beiden anderen Modifikationen im Kohlensäurestrom kann sie in kleinen roten Nädelchen erhalten werden. Diese Art der Herstellung ist infolge der minimalen Ausbeute nur von theoretischem Interesse.

Wenn man jede der drei Modifikationen in heißem Alkohol löst und erkalten läßt, krystallisieren in allen drei Fällen rote und gelbe Nadeln gemeinsam aus. Es scheint in alkoholischer

Lösung ein Gleichgewicht zwischen der gelben und der roten rhombischen Modifikation zu bestehen, das durch Erhöhung der Konzentration und durch Zusätze zugunsten der roten rhombischen Modifikation verschoben wird.

Das chemische Verhalten der roten rhombischen Modifikation ist dem der beiden anderen Modifikationen vollständig gleich.

Der Schmelzpunkt stimmt mit dem der gelben Modifikation ebenfalls überein, da auch die rote rhombische Modifikation zwischen 250° und 280° in die gelbe übergeht.

Das optische Verhalten der Nadeln zwischen gekreuzten Nicols entspricht dem rhombischen System.[1])

Die Verbrennung von 0,0840 g der roten Nadeln gab 0,2144 g CO_2 und 0,0290 g H_2O.

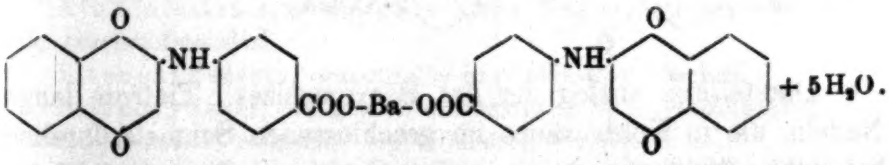
0,1802 g derselben gaben bei 256 mm und 15° 7,25 ccm Stickstoff.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{10}H_5\begin{cases}O_2\\NH.C_6H_4.COOH\end{cases}$:
C	69,61	69,63 %
H	3,84	3,76 „
N	4,71	4,78 „ .

0,1009 g der Nadeln verbrauchten 14,40 ccm $TiCl_3$-Lösung. (1 ccm $TiCl_3$ entspr. 0,00376 g Naphtochinon.)

	Gefunden:	Berechnet für $C_{10}H_5\begin{cases}O_2\\NH.C_6H_4.COOH\end{cases}$:
Naphtochinon	53,7	53,9 %

α-Naphtochinon-2-anilido-p-carbonsaures Baryum.



Erhalten durch Umsetzung mit Chlorbaryum aus dem Ammonsalz.

Die α-Naphtochinon-2-anilido-p-carbonsäure wird in wäßrigem Ammoniak gelöst, zur Vertreibung des überschüssigen Ammoniak sorgfältig ausgekocht und mit der äquivalenten Menge Chlorbaryumlösung versetzt.

Das Salz fällt nach kurzem Stehen in langen, feinen, verfilzten Nadeln aus. Sie sind sehr schön rot und haben Metall-

[1]) Vgl. optisches Verhalten der gelben Modifikation.

glanz. Das Salz krystallisiert mit 5 Molekülen Krystallwasser, die es bei etwa 125° verliert. Bei 250° tritt allmähliche Zersetzung ein unter Absublimieren eines Teiles der α-Naphtochinon-2-anilido-p-carbonsäure und Schwärzung des Rückstandes. — Alle drei Modifikationen geben dasselbe Baryumsalz.

0,2758 g des im Vakuum getrockneten Salzes ergaben beim Erhitzen bis zur Gewichtskonstanz 0,0305 g Gewichtsverlust.

	Gefunden:	Berechnet für Ba-Salz + $5H_2O$:
H_2O	11,06	11,09 %.

0,0945 g wasserfreies Baryumsalz gaben bei der Verbrennung 0,1968 g CO_2, 0,0255 g H_2O und 0,0305 g $BaSO_4$.

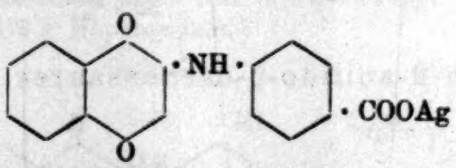
0,1484 g desselben gaben bei 750 mm und 14° 4,90 ccm Stickstoff.

	Gefunden:	Berechnet für wasserfreies Ba-Salz:
C	56,79	56,57 %
H	2,99	2,78 „
N	3,81	3,88 „
Ba	19,00	19,04 „.

0,1244 g wasserfreies Baryumsalz verbrauchten 10,30 ccm $TiCl_3$-Lösung. (1 ccm entspr. 0,0053 g Naphtochinon.)

	Gefunden:	Berechnet für wasserfreies Ba-Salz:
Naphtochinon	43,9	43,8 %.

α-Naphtochinon-2-anilido-p-carbonsaures Silber,



$+ H_2O$.

Darstellung analog der des Baryumsalzes. Tiefrote lange Nadeln, die in Kohlensäure im geschlossenen Schmelzröhrchen bei 323°—324° schmelzen. — Das Salz krystallisiert mit einem Molekül Krystallwasser, das es bei etwa 110° verliert.

I. 0,4937 g im Vakuum getrocknetes Silbersalz ergaben beim Erhitzen bis zur Gewichtskonstanz 0,0216 g Gewichtsverlust.

II. 0,4266 g gaben 0,0184 g Gewichtsverlust.

	Gefunden:		Berechnet für
	I.	II.	Ag-Salz + H_2O:
H_2O	4,37	4,31	4,30 %.

Die Verbrennung von 0,2026 g wasserfreien Silbersalzes gab 0,3750 g CO_2, 0,0500 g H_2O und 0,0590 g Ag_2O.

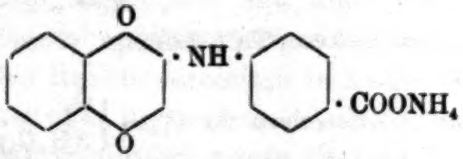
0,1492 g desselben gaben bei 751 mm und 14° 4,70 ccm Stickstoff.

	Gefunden:	Berechnet für wasserfreies Ag-Salz:
C	50,49	51,00 %
H	2,73	2,50 „
N	3,63	3,50 „
Ag	27,11	27,00 „ .

0,1400 g wasserfreies Silbersalz verbrauchten 14,60 ccm $TiCl_3$-Lösung. (1 ccm $TiCl_3$ entspr. 0,00376 g Naphtochinon.)

	Gefunden:	Berechnet für wasserfreies Ag-Salz:
Naphtochinon	39,2	39,5 % .

α-Naphtochinon-2-anilido-p-carbonsaures Ammon,



+ x H_2O.

Fällt aus einer heißen gesättigten Auflösung von α-Naphtochinon-2-anilido-p-carbonsäure in wäßrigem Ammoniak beim Erkalten in sehr zarten roten Krystallbüscheln aus. — Schmelzpunkt in Kohlensäure im geschlossenen Schmelzröhrchen: 304°. Durch Umsetzung des Ammonsalzes mit der äquivalenten Menge des Chlorides oder Sulfates der entsprechenden Basis wurden folgende Salze dargestellt.

Calciumsalz, prachtvolle, bronzeglänzende, pfeilspitzenähnliche Nadeln. Allmähliche Zersetzung bei etwa 270°.

Magnesiumsalz, prachtvolle rote, metallglänzende Nadeln. Allmähliche Zersetzung bei 256°.

Aluminiumsalz, orangegelbe kleine Nadeln, die bei 400° noch nicht geschmolzen sind.

Eisenoxydulsalz, orangegelbe krystallinische Flocken.

Eisenoxydsalz, orangerote, seesternähnliche Krystallbüschel.

Kupfersalz, rotbraune krystallinische Flocken.

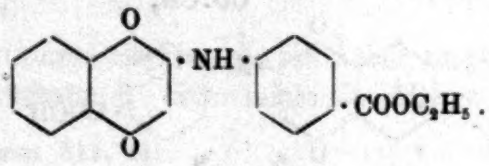
Bleisalz, purpurrote krystallinische Flocken. Bei 400° noch nicht geschmolzen.

Zinnsalz, prachtvolle dunkelpurpurrote krystallinische Flocken.

Quecksilbersalz, orangerote krystallinische Flocken.

Natriumsalz, prachtvolle orangerote Nadeln.

α-Naphtochinon-2-anilido-p-carbonsäureäthylester,



glanz. Das Salz krystallisiert mit 5 Molekülen Krystallwasser, die es bei etwa 125° verliert. Bei 250° tritt allmähliche Zersetzung ein unter Absublimieren eines Teiles der α-Naphtochinon-2-anilido-p-carbonsäure und Schwärzung des Rückstandes. — Alle drei Modifikationen geben dasselbe Baryumsalz.

0,2758 g des im Vakuum getrockneten Salzes ergaben beim Erhitzen bis zur Gewichtskonstanz 0,0305 g Gewichtsverlust.

	Gefunden:	Berechnet für Ba-Salz + $5H_2O$:
H_2O	11,06	11,09 %.

0,0945 g wasserfreies Baryumsalz gaben bei der Verbrennung 0,1968 g CO_2, 0,0255 g H_2O und 0,0305 g $BaSO_4$.

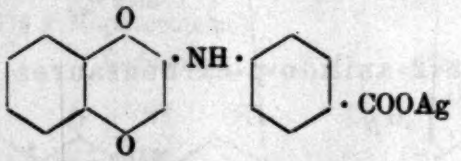
0,1484 g desselben gaben bei 750 mm und 14° 4,90 ccm Stickstoff.

	Gefunden:	Berechnet für wasserfreies Ba-Salz:
C	56,79	56,57 %
H	2,99	2,78 „
N	3,81	3,88 „
Ba	19,00	19,04 „.

0,1244 g wasserfreies Baryumsalz verbrauchten 10,30 ccm $TiCl_3$-Lösung. (1 ccm entspr. 0,0053 g Naphtochinon.)

	Gefunden:	Berechnet für wasserfreies Ba-Salz:
Naphtochinon	43,9	43,8 %.

α-Naphtochinon-2-anilido-p-carbonsaures Silber,



+ H_2O.

Darstellung analog der des Baryumsalzes. Tiefrote lange Nadeln, die in Kohlensäure im geschlossenen Schmelzröhrchen bei 323°—324° schmelzen. — Das Salz krystallisiert mit einem Molekül Krystallwasser, das es bei etwa 110° verliert.

I. 0,4937 g im Vakuum getrocknetes Silbersalz ergaben beim Erhitzen bis zur Gewichtskonstanz 0,0216 g Gewichtsverlust.

II. 0,4266 g gaben 0,0184 g Gewichtsverlust.

	Gefunden:		Berechnet für
	I.	II.	Ag-Salz + H_2O:
H_2O	4,37	4,31	4,30 %.

Die Verbrennung von 0,2026 g wasserfreien Silbersalzes gab 0,3750 g CO_2, 0,0500 g H_2O und 0,0590 g Ag_2O.

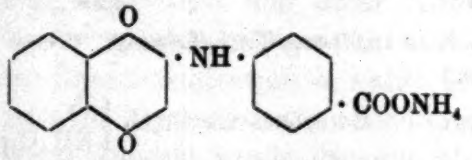
0,1492 g desselben gaben bei 751 mm und 14° 4,70 ccm Stickstoff.

	Gefunden:	Berechnet für wasserfreies Ag-Salz:
C	50,49	51,00 %
H	2,73	2,50 „
N	3,63	3,50 „
Ag	27,11	27,00 „ .

0,1400 g wasserfreies Silbersalz verbrauchten 14,60 ccm $TiCl_3$-Lösung. (1 ccm $TiCl_3$ entspr. 0,00376 g Naphtochinon.)

	Gefunden:	Berechnet für wasserfreies Ag-Salz:
Naphtochinon	39,2	39,5 % .

α-Naphtochinon-2-anilido-p-carbonsaures Ammon,



+ x H_2O.

Fällt aus einer heißen gesättigten Auflösung von α-Naphtochinon-2-anilido-p-carbonsäure in wäßrigem Ammoniak beim Erkalten in sehr zarten roten Krystallbüscheln aus. — Schmelzpunkt in Kohlensäure im geschlossenen Schmelzröhrchen: 304°. Durch Umsetzung des Ammonsalzes mit der äquivalenten Menge des Chlorides oder Sulfates der entsprechenden Basis wurden folgende Salze dargestellt.

Calciumsalz, prachtvolle, bronzeglänzende, pfeilspitzenähnliche Nadeln. Allmähliche Zersetzung bei etwa 270°.

Magnesiumsalz, prachtvolle rote, metallglänzende Nadeln. Allmähliche Zersetzung bei 256°.

Aluminiumsalz, orangegelbe kleine Nadeln, die bei 400° noch nicht geschmolzen sind.

Eisenoxydulsalz, orangegelbe krystallinische Flocken.

Eisenoxydsalz, orangerote, seesternähnliche Krystallbüschel.

Kupfersalz, rotbraune krystallinische Flocken.

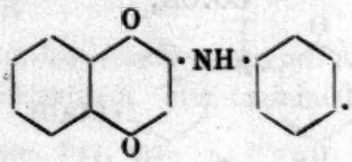
Bleisalz, purpurrote krystallinische Flocken. Bei 400° noch nicht geschmolzen.

Zinnsalz, prachtvolle dunkelpurpurrote krystallinische Flocken.

Quecksilbersalz, orangerote krystallinische Flocken.

Natriumsalz, prachtvolle orangerote Nadeln.

α-Naphtochinon-2-anilido-p-carbonsäureäthylester,



Erhalten durch Kondensation der α-Naphtochinon-2-anilido-p-carbonsäure mit Äthylalkohol durch trockene Salzsäure oder besser durch Umsetzung aus dem Silbersalz mit Jodäthyl. — Prachtvolle hellrote Blättchen, die im geschlossenen Schmelzröhrchen bei 189°, im offenen Röhrchen bei 185° schmelzen.

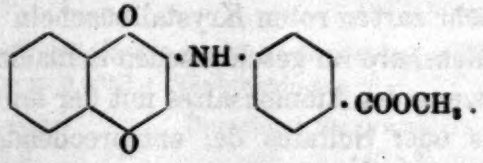
0,0540 g des Esters gaben bei der Verbrennung 0,1315 g CO_2 und 0,0235 g H_2O.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{10}H_5\{^{O_2}_{NH.C_6H_4.COOC_2H_5}$:
C	70,50	71,03 %
H	4,84	4,69 „ .

0,1230 g verbrauchten 16,00 ccm $TiCl_3$-Lösung. (1 ccm $TiCl_3$ entspr. 0,00376 g Naphtochion.)

	Gefunden:	Berechnet für $C_{10}H_5\{^{O_2}_{NH.C_6H_4.COOC_2H_5}$:
Naphtochinon	48,9	49,2 % .

α-Naphtochinon-2-anilido-p-carbonsäuremethylester,



Darstellung analog der des Äthylesters. Prachtvolle rote metallglänzende Krystalle, die im geschlossenen Schmelzröhrchen bei 239°, im offenen Röhrchen bei 232°—233° schmelzen.

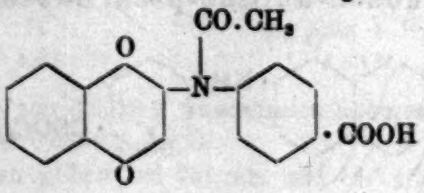
0,0490 g des Esters gaben bei der Verbrennung 0,1262 g CO_2 und 0,0198 g H_2O.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{10}H_5\{^{O_2}_{NH.C_6H_4.COOCH_3}$:
C	70,26	70,36 %
H	4,49	4,24 „ .

0,1904 g verbrauchten 26,03 ccm $TiCl_3$-Lösung. (1 ccm $TiCl_3$ entspr. 0,00376 g Naphtochinon.)

	Gefunden:	Berechnet für $C_{10}H_5\{^{O_2}_{NH.C_6H_4.COOCH_3}$:
Naphtochinon	51,3	51,5 % .

α-Naphtochinon-2-acetanilido-p-carbonsäure,



Die Acetylierung der α-Naphtochinon-2-anilido-p-carbonsäure nach Thiele[1]) lieferte nicht, wie erwartet wurde, eine Oxynaphtohydrochinontriacetat-2-acetanilido-p-carbonsäure, sondern die Acetylierung blieb bei der Bildung der α-Naphtochinon-2-acetanilido-p-carbonsäure stehen. Die gleiche Hinderung, die das Vorhandensein einer Hydroxylgruppe auf die Thielesche Reaktion ausübt, scheint daher auch bei Vorhandensein einer Amino- oder Iminogruppe zu bestehen.

Die α-Naphtochinon-2-anilido-p-carbonsäure wurde in Essigsäureanhydrid suspendiert und unter Kühlung einige Tropfen konzentrierte Schwefelsäure zugesetzt, wobei momentane Lösung eintrat. Das Reaktionsgemisch in kaltes Wasser gegossen, ließ einen dunkelroten krystallinischen Niederschlag fallen, der aus Alkohol umkrystallisiert wurde (Schmp. 310°).

0,0581 g desselben gaben bei der Verbrennung 0,1416 g CO_2 und 0,0210 g H_2O.

0,1422 g gaben bei 734 mm und 22° 6,00 ccm Stickstoff.

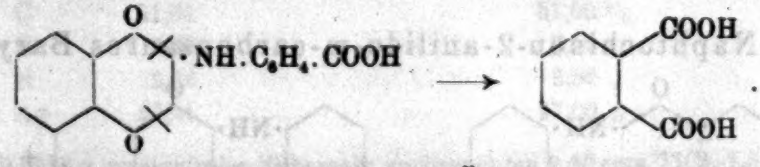
	Gefunden:	Berechnet für $C_{10}H_5\left\{\begin{matrix}O_2\\N\left\{\begin{matrix}CO.CH_3\\C_6H_4.COOH\end{matrix}\right.\end{matrix}\right.$:
C	68,06	68,06 %
H	3,83	3,88 „
N	4,59	4,18 „ .

0,1064 g verbrauchten 13,60 ccm $TiCl_3$-Lösung. (1 ccm $TiCl_3$ entspr. 0,00376 g Naphtochinon.)

	Gefunden:	Berechnet für $C_{10}H_5\left\{\begin{matrix}O_2\\N\left\{\begin{matrix}CO.CH_3\\C_6H_4.COOH\end{matrix}\right.\end{matrix}\right.$:
Naphtochinon	48,0	47,2 % .

Oxydationsversuch.

Durch Abbau der α-Naphtochinon-2-anilido-p-carbonsäure mit konzentrierter Schwefelsäure und Quecksilber gelang es, einen weiteren Konstitutionsbeweis zu erbringen.

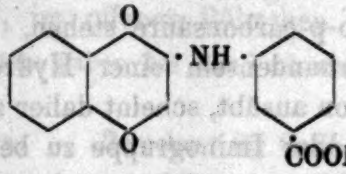


Das Reaktionsgemisch wurde mit Äther ausgeschüttelt. Der Verdunstungsrückstand, eine minimale Menge eines weißen

[1]) Ann. Chem. 311, 341.

Körpers, hatte den Schmelzpunkt 186°. Schmelzpunkt für Phtalsäure 184°.

α-Naphtochinon-2-anilido-m-carbonsäure,



wird analog der para-Verbindung aus α-Naphtochinon und m-Aminobenzoesäure aus wäßriger Lösung in ziegelroten bis weinroten Flocken erhalten. Durch Umkrystallisieren derselben aus Nitrobenzol, Alkohol oder Eisessig erhält man sie in prachtvollen rubinroten Nadeln. Der Schmelzpunkt derselben ist 254°. Das chemische Verhalten ist dem der para-Verbindung vollständig analog.

0,1110 g der Nadeln gaben bei der Verbrennung 0,2800 g CO_2 und 0,0370 g H_2O.

0,0980 g derselben gaben bei 740 mm und 17° 4,15 ccm Stickstoff.

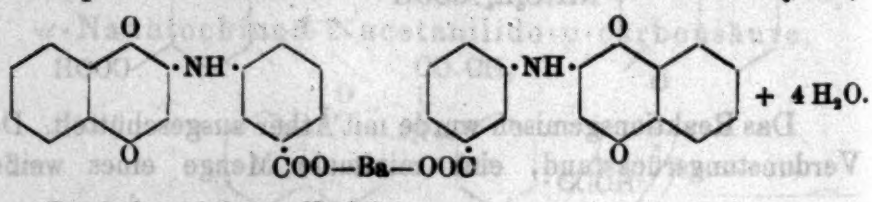
	Gefunden:	Berechnet für $C_{10}H_5\begin{cases}O_2\\NH.C_6H_4.COOH\end{cases}$:
C	69,42	69,63 %
H	3,84	3,76 „
N	4,76	4,78 „ .

Die Reduktion der α-Naphtochinon-2-anilido-m-carbonsäure und ihrer Derivate durch Titanchlorürlösung geht in kalter Eisessiglösung ebenfalls glatt und mit deutlichem Farbenumschlag vor sich.

0,1160 g verbrauchten 17,00 ccm $TiCl_3$-Lösung. (1 ccm $TiCl_3$ entspr. 0,00376 g Naphtochinon.)

	Gefunden:	Berechnet für $C_{10}H_5\begin{cases}O_2\\NH.C_6H_4.COOH\end{cases}$:
Naphtochinon	53,8	53,9 % .

α-Naphtochinon-2-anilido-m-carbonsaures Baryum,



Dunkelrotviolette Nadeln.

0,2840 g des im Vakuum getrockneten Salzes gaben beim Erhitzen bis zur Gewichtskonstanz 0,0260 g Gewichtsverlust.

	Gefunden:	Berechnet für Ba-Salz + $4H_2O$:
H_2O	9,15	9,06 %.

0,1126 g wasserfreies Baryumsalz gaben bei der Verbrennung 0,2330 g CO_2, 0,0279 g H_2O und 0,0364 g $BaSO_4$.

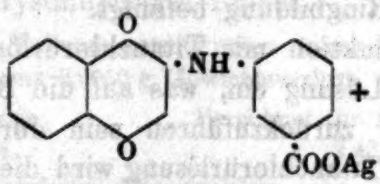
0,1410 g desselben gaben bei 740 mm und 18° 5,00 ccm Stickstoff.

	Gefunden:	Berechnet für wasserfreies Ba-Salz:
C	56,44	56,57 %
H	2,75	2,78 „
N	3,96	3,88 „
Ba	19,02	19,04 „.

0,1420 g wasserfreies Baryumsalz verbrauchten 16,50 ccm $TiCl_3$-Lösung. (1 ccm $TiCl_3$ entspr. 0,00376 g Naphtochinon.)

	Gefunden:	Berechnet für wasserfreies Ba-Salz:
Naphtochinon	43,7	43,8 %.

α-Naphtochinon-2-anilido-m-carbonsaures Silber,



+ H_2O.

Dunkelrotes krystallinisches Pulver.

0,3182 g des im Vakuum getrockneten Salzes gaben beim Erhitzen bis zur Gewichtskonstanz 0,0137 g Gewichtsverlust.

	Gefunden:	Berechnet für Ag-Salz + H_2O:
H_2O	4,35	4,30 %.

0,1406 g wasserfreies Silbersalz gaben bei der Verbrennung 0,2630 g CO_2, 0,0302 g H_2O und 0,0408 g Ag_2O.

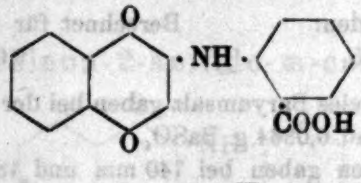
0,1574 g desselben gaben bei 742 mm und 18° 5,00 ccm Stickstoff.

	Gefunden:	Berechnet für wasserfreies Ag-Salz:
C	51,01	51,00 %
H	2,40	2,50 „
N	3,56	3,50 „
Ag	27,01	27,00 „.

0,0916 g wasserfreies Silbersalz verbrauchten 9,60 ccm $TiCl_3$-Lösung. (1 ccm $TiCl_3$ entspr. 0,00376 g Naphtochinon.)

	Gefunden:	Berechnet für wasserfreies Ag-Salz:
Naphtochinon	39,4	39,5 %.

α-Naphtochinon-2-anilido-o-carbonsäure,



wird analog der para- und meta-Verbindung aus α-Naphtochinon und ortho-Aminobenzoesäure aus wäßriger Lösung in orangeroten Flocken erhalten. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol, Eisessig oder besser aus Nitrobenzol erhält man sie in unregelmäßigen orangeroten Blättchen und Nadeln. Der Schmelzpunkt derselben ist 265°.

Das chemische Verhalten ist dem der para- und meta-Verbindung vollständig analog. Die allgemeine Löslichkeit der α-Naphtochinon-2-anilido-o-carbonsäure und ihrer Derivate ist größer als die der entsprechenden para- und meta-Verbindungen. Durch die Orthoständigkeit der Carboxylgruppe ist sie zur Kondensation unter Ringbildung befähigt.

Bei der Reduktion mit Titanchlorürlösung tritt zunächst Schwärzung der Lösung ein, was auf die Bildung chinhydronartiger Produkte zurückzuführen sein dürfte. Nach Zusatz weiterer Mengen Titanchlorürlösung wird die Lösung allmählich farblos bis hellgrün. Diese Erscheinung konnte auch bei der para- und meta-Verbindung in geringem Maße beobachtet werden.

0,1022 g der orangeroten Blättchen und Nadeln gaben bei der Verbrennung 0,2602 g CO_2 und 0,0346 g H_2O.

0,1152 g gaben bei 740 mm und 24° 5,30 ccm Stickstoff.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{10}H_5\begin{cases}O_2\\NH.C_6H_4.COOH\end{cases}$:
C	69,44	69,63 %
H	3,76	3,76 „
N	4,86	4,78 „ .

Infolge der eben erwähnten Chinhydronbildung bei de Reduktion mit Titanchlorürlösung ist der Endpunkt der Titration undeutlicher wie bei den para- und meta-Verbindungen. Unter häufigem und tüchtigem Schütteln wird bis zum Verschwinden der dunklen Färbung titriert.

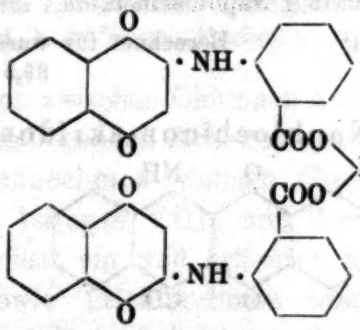
I. 0,1309 g der Nadeln aus Alkohol verbrauchten 18,65 ccm $TiCl_3$-Lösung. (1 ccm $TiCl_3$ entspr. 0,00376 g Naphtochinon.)

II. 0,1004 g der Krystalle aus Eisessig verbrauchten 14,40 ccm $TiCl_3$-Lösung. (1 ccm $TiCl_3$ entspr. 0,00376 g Naphtochinon.)

III. 0,1242 g der Krystalle aus Nitrobenzol verbrauchten 17,70 ccm $TiCl_3$-Lösung. (1 ccm $TiCl_3$ entspr. 0,00376 g Naphtochinon.)

	Gefunden:			Berechnet für $C_{10}H_5\{{O_2 \atop NH.C_6H_4.COOH}$:
	I.	II.	III.	
Naphtochinon	53,5	53,9	53,6	53,9 %.

α-Naphtochinon-2-anilido-o-carbonsaures Baryum,



$+ H_2O$.

Dunkelrotes krystallinisches Pulver.

0,2464 g des im Vakuum getrockneten Salzes gaben beim Erhitzen bis zur Gewichtskonstanz 0,0050 g Gewichtsverlust.

	Gefunden:	Berechnet für Ba-Salz + H_2O:
H_2O	2,44	2,43 %.

0,1430 g des wasserfreien Baryumsalzes gaben bei der Verbrennung 0,2962 g CO_2, 0,0358 g H_2O und 0,0461 g $BaSO_4$.

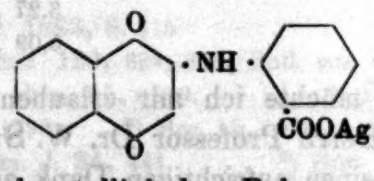
0,1046 g desselben gaben bei 742 mm und 20° 3,60 ccm Stickstoff.

	Gefunden:	Berechnet für wasserfreies Ba-Salz:
C	56,49	56,57 %
H	2,78	2,78 „
N	3,82	3,88 „
Ba	18,98	19,04 „ .

0,1090 g wasserfreies Baryumsalz verbrauchten 12,60 ccm $TiCl_3$-Lösung. (1 ccm $TiCl_3$ entspr. 0,00376 g Naphtochinon.)

	Gefunden:	Berechnet für wasserfreies Ba-Salz:
Naphtochinon	43,5	43,8 %.

α-Naphtochinon-2-anilido-o-carbonsaures Silber,



$+ H_2O$.

Dunkelrotes krystallinisches Pulver.

0,2902 g des im Vakuum getrockneten Salzes gaben beim Erhitzen bis zur Gewichtskonstanz 0,0123 g Gewichtsverlust.

	Gefunden:	Berechnet für Ag-Salz + H_2O:
H_2O	4,24	4,30 %.

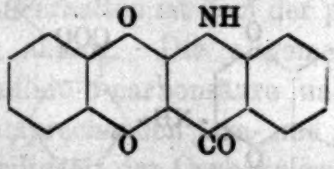
0,1587 g des wasserfreien Silbersalzes gaben bei der Verbrennung 0,0460 g Ag_2O.

	Gefunden:	Berechnet für wasserfreies Ag-Salz:
Ag	26,99	27,00 %.

0,1183 g wasserfreies Silbersalz verbrauchten 12,40 ccm $TiCl_3$-Lösung. (1 ccm $TiCl_3$ entspr. 0,00376 g Naphtochinon.)

	Gefunden:	Berechnet für wasserfreies Ag-Salz:
Naphtochinon	39,5	39,5 %.

1,4-Naphtochinon-akridon,



Erhalten durch Anhydrisierung der α-Naphtochinon-2-anilido-o-carbonsäure mit konzentrierter Schwefelsäure bei 200°. Über 200° tritt Abbau und Zersprengung der Kerne ein, unter 200° ist die Kondensation sehr träge. Beim Verdünnen mit Wasser fällt das Akridon als hellgelber krystallinischer Niederschlag aus. Ausbeute etwa 76% der theoretischen Menge. Durch Umkrystallisieren aus Nitrobenzol erhält man es in prachtvollen eigelben Nadeln, die bei etwa 350° schmelzen.

Das 1,4-Naphtochinonakridon ist in Äther, Petroläther, Benzol und Wasser unlöslich, in Alkohol und Chloroform schwer löslich, in Nitrobenzol und Eisessig mit gelber Farbe löslich. Gegen Säuren und Alkalien ist das Akridon indifferent.

0,1038 g gaben bei der Verbrennung 0,2818 g CO_2 und 0,0307 g H_2O.
0,1534 g gaben bei 736 mm und 19° 7,00 ccm Stickstoff.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{10}H_5O_2\langle^{NH}_{CO}\rangle C_6H_4$:
C	74,04	74,18 %.
H	3,28	3,27 „
N	5,05	5,09 „.

Zum Schlusse möchte ich mir erlauben, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. W. Suida, für seinen freundlichen Rat meinen aufrichtigen Dank auszusprechen.

Über die Einwirkung der drei isomeren Aminobenzoesäuren auf Benzo-, Tolu- und p-Xylochinon;

von

Otto Suchanek.

[Mitteilung aus dem Laboratorium für Chem. Technologie organ. Stoffe d. k. k. Techn. Hochschule in Wien.]

Die Reaktion zwischen Chinonen und aromatischen Aminen ist seit den grundlegenden Arbeiten von A. W. v. Hofmann[1]) über das Dianilidochinon vielfach Gegenstand des Studiums gewesen. 1895 bezogen Ville und Astre[2]) Aminosäuren in das Reaktionsgebiet ein und erhielten mit Anthranilsäure und Benzochinon sowie Trichlorchinon wohlcharakterisierte Substanzen. Eine analoge Arbeit von Astre und Stévignon[3]) behandelt die Einwirkung von o-Aminozimmtsäure auf Trichlorchinon und eine zweite, von H. Imbert und J. Pagès[4]) vom Jahre 1898 hat die Reaktion zwischen Chloranil und Sulfanilsäure zum Gegenstande. Additionsprodukte sind, seit Schultz[5]) 1877 beobachtete, daß eine Lösung von Trichlorchinon und Benzidin rote Krystalle ausscheidet, mehrfach erhalten worden, so von Hebebrand[6]) und Niemayer[7]) mit Nitranilinen, von L. C. Jackson und L. Clarke[8]) mit Dimethylanilin, ferner von Schlenk[9]), Siegmund[10]) und Brass[11]) mit Diaminen.

Aus den oben zitierten Publikationen von Ville, Astre und Stévignon geht folgendes hervor:

1. Die Einwirkung von Chinon auf aromatische Aminosäuren führt in alkoholischer Lösung zu einem Dianilido- und einem Monanilidochinon.

2. In essigsaurer Lösung entsteht neben dem Dianilidochinon ein Dianilidochinonmonanil.

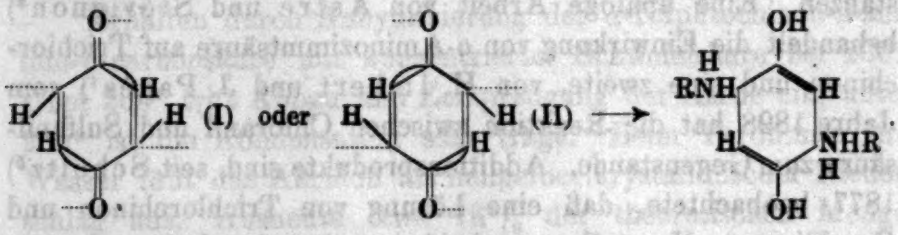
---

[1]) Jahresber. 1863, S. 415.
[2]) Compt. rend 120, 684, 878; Bull. soc. chim. 13, 746 (1895).
[3]) Bull. soc. chim. 15, 1029. [4]) Daselbst 19, 575.
[5]) Ber. 10, 1793. [6]) Ber. 15, 1976. [7]) Ann. Chem. 228, 331.
[8]) Am. Chem. J. 34, 441. [9]) Ann. Chem. 368, 281.
[10]) Dies. Journ. [2] 82, 406. [11]) Ber. 46, 2902.

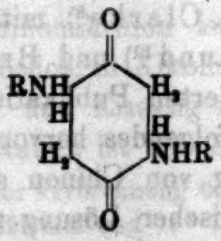
3. Eine Bildung von Additionsprodukten wurde nicht beobachtet.

Es schien interessant, die Untersuchungen von Ville und Astre auch auf die m- und p-Aminobenzoesäure sowie auf die Homologen des Benzochinons auszudehnen und zu ermitteln, ob auch Aminosäuren mit Chinonen Additionsprodukte zu geben vermögen.

Es gelang nun, Additionsprodukte sowohl mit den Säuren, als auch mit deren Estern zu erhalten; hiebei war das Additionsverhältnis von Chinon und Aminosäure bzw. -ester stets 1:2. Dieses Additionsverhältnis ordnet sich der von Posner[1]) aufgestellten Theorie der Chinonadditionsprodukte, welcher die etwas modifizierte Thielesche Partialvalenzenformel[2]) zugrunde liegt, unter. Nach dieser stellt die Chinonformel zwei getrennte Systeme konjugierter Doppelbindungen vor, an welche sich die Amine unter Verschiebung der Doppelbindungen, wie folgt, addieren:



Diese „Enolform" lagert sich nun nach Posner sofort in die tautomere „Ketoform"



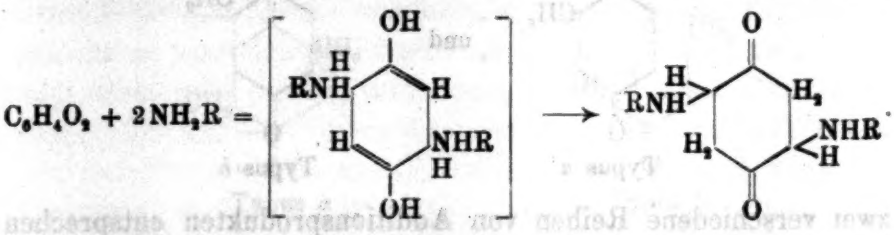
um, die durch ihre chromophoren CO-gruppen den Charakter der Additionsverbindungen als gefärbten Substanzen Rechnung trägt.

Die Chinonadditionsprodukte sind durchweg leicht lösliche, krystallisierende Substanzen, die sich durch Oxydation leicht in die entsprechenden Substitutionsprodukte, die Anilidochinone,

[1]) Ann. Chem. 336, 106. [2]) Daselbst 306, 132.

durch Reduktion in die Hydrochinone überführen lassen. Ich bin zu der Ansicht gelangt, daß sie stets die Zwischenprodukte bei der Bildung der Anilidochinone in wäßriger und alkoholischer Lösung sind, so daß sich deren Bildung in zwei Phasen nach folgendem Schema vollzieht:

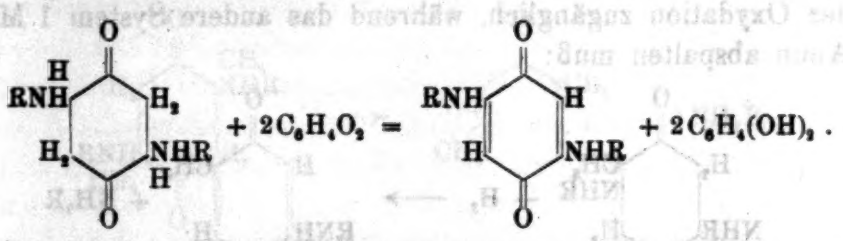
I. Phase. Anlagerung von 2 Mol. Amin an 1 Mol. Chinon und Übergang der labilen Enolform in die stabile Ketoform:



Die Bildung des Additionsprodukts verrät sich durch eine intensive Rotfärbung der Lösung.

II. Phase. Oxydation des Additionsprodukts durch Chinon

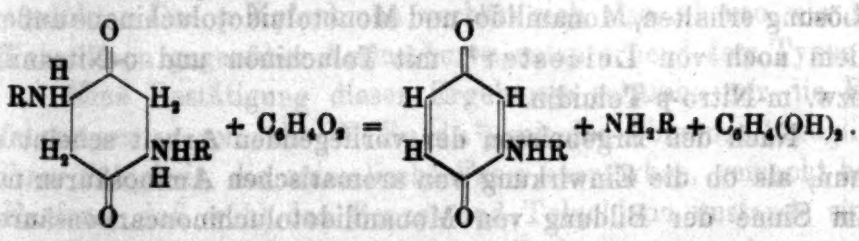
a) zu Dianilidochinon:



Die Bildung der Anilidochinone macht sich durch das Auftreten einer immer dichter werdenden Fällung dunkler Flocken bemerkbar.

b) zu Monanilidochinon:

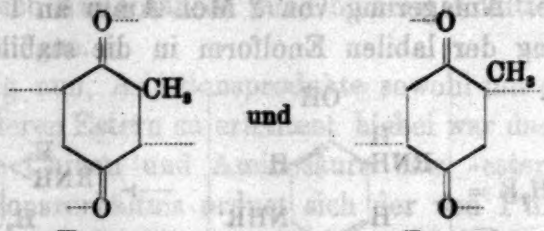
Hier erfolgt intermediär Abspaltung von 1 Mol. Amin, sodann erst Oxydation durch Chinon:



Sowohl in wäßriger wie auch in alkoholischer Lösung gehen die Reaktionen a und b nebeneinander vor sich; arbeitet man in alkoholischer Lösung, so erhält man das Dianilid als Rück-

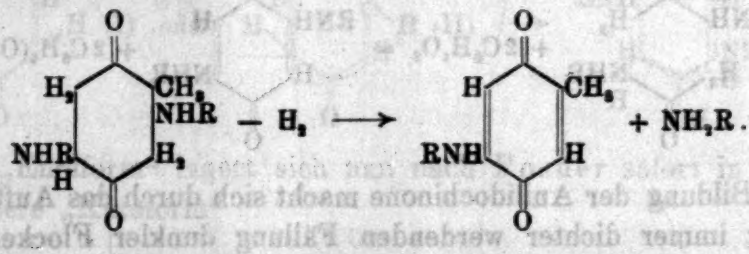
stand, während das Monanilid im Filtrat enthalten ist. In wäßrigen Lösungen fallen beide Stoffe miteinander aus.

Während für das Benzochinon die Formeln (I) und (II) (s. vorige Seite) miteinander identisch sind, ist es klar, daß den analogen Formeln für Toluchinon



Typus *a* Typus *b*

zwei verschiedene Reihen von Additionsprodukten entsprechen müssen. Von diesen sind aber nur jene, welche sich vom Typus *a* ableiten, befähigt, in normaler Weise bei der Oxydation p-Dianilidotoluchinone zu geben. Jene vom Typus *b* sind nur an dem nicht methylierten System der konjugierten Doppelbindungen der Oxydation zugänglich, während das andere System 1 Mol. Amin abspalten muß:



Die Reaktion führt also zu einem p-Monanilidochinon.

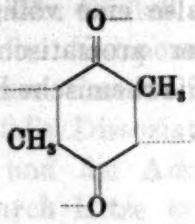
Es sind nun tatsächlich Substitutionsprodukte beider Reihen erhalten worden. Ein Dianilidotoluchinon wurde von Zincke und Hagen[1]) aus Toluchinon und Anilin in alkoholischer Lösung erhalten, Monanilido- und Monotoluidotoluchinone außerdem noch von Leicester[2]) mit Toluchinon und o-Nitranilin bzw. m-Nitro-p-Toluidin.

Nach den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit scheint es nun, als ob die Einwirkung von aromatischen Aminosäuren nur im Sinne der Bildung von Monanilidotoluchinoncarbonsäuren erfolgen könne; es war mir trotz mehrfacher Variierung der Versuchsbedingungen nicht möglich, weder durch Einwirkung

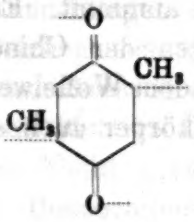
[1]) Ber. 16, 1556. [2]) Ber. 23, 2797 (1890).

der Säuren noch deren Ester auf Toluchinon Dianilidotoluchinone zu erhalten. Hieraus wäre zu schließen, daß das Toluchinon bei der Einwirkung von Aminobenzoesäuren nach dem Typus b reagiert.

Auch beim p-Xylochinon sind mit Rücksicht auf die Verteilung der Partialvalenzen zwei Typen denkbar:

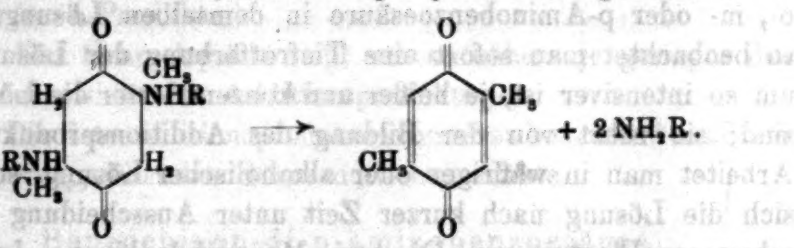


Typus *a*



Typus *b*

Nur jene Additionsprodukte, die nach dem Typus *a* konstituiert sind, vermögen durch Oxydation Dianilide zu geben. Bei denen vom Typus *b* kann sich nur eine Abspaltung von 2 Mol. Amin vollziehen, wobei das p-Xylochinon regeneriert wird:



Es kann also im Falle b keine Oxydation stattfinden. Für Verbindungen der Reihe a finden sich in der Literatur einige Angaben, so von Pflug[1]), der das Dianilido-p-Xylochinon herstellte. Die von mir angestellten Versuche der Darstellung einer p-Xylochinondi- oder monanilidocarbonsäure führten in alkoholischer, wie auch in wäßriger Lösung nur bis zum Additionsprodukt. Das p-Xylochinon verhält sich also, ebenso wie das Toluchinon gegenüber Aminosäuren entsprechend dem Typus b.

Eine Bestätigung dieser Ergebnisse scheinen mir die Erfahrungen zu sein, die W. Suida[2]) mit den Chinonen bezüglich ihrer Fähigkeit, die animalische Faser anzufärben, gemacht hat. Er fand, daß wohl das Benzo- und Toluchinon imstande sind, auf Wolle aufzuziehen und braune Färbungen zu geben, nicht aber das p-Xylochinon. Da nun die Färbung auf die Bildung

[1]) Ann. Chem. 225, 171. [2]) Z. physiolog. Chem. 85, 308.

von anilidartigen Verbindungen zwischen dem Chinonkern und den freien Aminogruppen des Wolleiweißes zurückgeführt werden muß, folgt, daß eben nur beim Benzo- und Toluchinon, nicht aber beim p-Xylochinon eine Anilidbildung stattgefunden haben kann — in vollkommener Übereinstimmung mit der Posnerschen Theorie, sofern man die Chinone als nach dem Typus b konstituiert annimmt. Es zeigt sich also eine völlige Analogie im Verhalten der Chinone gegenüber aromatischen Aminosäuren und dem Wolleiweiß, wie es ja die chemische Konstitution der Eiweißkörper auch erwarten läßt.

Experimenteller Teil.

Additionsprodukte.

Vereinigt man die wäßrigen, alkoholischen, ätherischen oder benzolischen Lösungen von Benzochinon mit der Lösung von o-, m- oder p-Aminobenzoesäure in demselben Lösungsmittel, so beobachtet man sofort eine Tiefrotfärbung der Lösung, die um so intensiver ist, je heißer und konzentrierter die Lösungen sind; sie rührt von der Bildung des Additionsprodukts her. Arbeitet man in wäßriger oder alkoholischer Lösung, so trübt sich die Lösung nach kurzer Zeit unter Ausscheidung braunschwarzer Flocken von Di- bzw. Monanilidochinon. In ätherischer oder benzolischer Lösung bleibt die Reaktion bei der Bildung des Additionsprodukts stehen.

Es wurden daher zwei Verfahren zur Darstellung der Additionsprodukte angewendet:

1. aus wäßrigen Lösungen, durch möglichst rasche Ausätherung des roten Stoffes und Abdunsten des Äthers,

2. aus Benzol- bzw. Benzol–Ätherlösungen durch langsames Abkühlen des Gemisches der heißen Lösungen der Komponenten.

Es entstehen prächtig rote Nadeln oder Prismen mit wohlausgebildeten Flächen. Die Krystalle können durch Waschen mit Petroläther vom anhängenden Chinon befreit werden. Sie sind durchweg in kaltem Wasser unlöslich, in heißem zu einer roten Lösung auflösbar; in Alkohol, Äther, Eisessig, Essigester und Aceton sind sie leicht, in Chloroform und Benzol schwer,

in Petroläther unlöslich. Die Esteradditionsprodukte sind jedoch in Petroläther leicht löslich.

Ihre Beständigkeit gegenüber reduzierenden und dissoziierenden Agentien ist gering; sie werden ebenso leicht wie die entsprechenden Chinone von gelinden Reduktionsmitteln entfärbt und sind daher jodometrisch und mit Titanchlorür glatt titrierbar. Unter dem Einfluß konz. Säuren und Laugen erfolgt Zersetzung in die Komponenten, von welchen sich das Chinon mit roter bzw. brauner Farbe auflöst. Beim Erwärmen erfolgt gleichfalls Dissoziation: das leicht flüchtige Chinon sublimiert ab und die Aminobenzoesäure bleibt zurück. Diese Spaltung durch Hitze erfolgt bei den Benzochinon-Additionsprodukten leichter als bei denen der homologen Chinone, entsprechend der Sublimationsfähigkeit der Chinone.

Bezüglich der Schmelzpunkte ergeben sich folgende Regelmäßigkeiten:

1. Die Schmelzpunkte der p-Additionsprodukte liegen höher als die der o-Produkte.

2. Der Schmelzpunkt liegt um so höher, je geringer das Molekulargewicht des Additionsprodukts ist.

3. Die Esteradditionsprodukte schmelzen bedeutend niedriger als die entsprechenden Säureadditionsprodukte..

Benzochinon-di-p-aminobenzoesäure.

1,08 g Benzochinon und 2,74 g p-Aminobenzoesäure (1 : 2) wurden zur Herstellung $^1/_2$prozent. Lösungen in 200 ccm bzw. 550 ccm Wasser bei ca. 60° gelöst und die noch warmen Lösungen partienweise miteinander im Scheidetrichter vereinigt. Die Mischung wurde mit Äther geschüttelt, der sich prachtvoll rot färbt. Die ätherische Lösung hinterließ nach dem Verdunsten des Lösungsmittels neben etwas Chinon sehr schöne, bis 12 mm lange, rubinrote Nadeln, die mit Petroläther gewaschen und im Vakuum getrocknet wurden. Sie lassen von etwa 105° an Chinon absublimieren; die Schmelzpunktbestimmung wurde daher im zugeschmolzenen, mit Kohlensäure erfüllten Röhrchen im Paraffinbad vorgenommen: der Schmelzpunkt liegt bei 380°—381°.

Genau dieselben Krystalle wurden durch Vereinigung der warmen Lösungen von Chinon in Benzol und von p-Amino-

benzoesäure in Äther (1:2) bei langsamem Abkühlen erhalten; sie erwiesen sich durch ihren Schmelzpunkt als identisch mit den aus wäßriger Lösung erhaltenen Krystallen.

Daß die Substanz ein Additionsprodukt ist, ergibt sich aus folgendem:

1. Im Verdunstungsrückstand des ätherischen Extrakts ist kein Hydrochinon nachweisbar.

2. Erhitzt man einige Krystalle vorsichtig im Glührröhrchen, so werden sie allmählich heller, schließlich grauweiß, behalten aber ihre Krystallgestalt bei. Zugleich setzen sich an den kälteren Teilen des Röhrchens gelbe Kryställchen an, die sich durch den Schmelzpunkt als Chinon zu erkennen geben; der graue Rückstand schmilzt, aus Wasser umkrystallisiert, bei 185°, erweist sich demnach als identisch mit p-Aminobenzoesäure (Schmp. 186°—187°).

3. Aus den Ergebnissen der Chinontitration und Elementaranalyse:

Ia. Jodometrisch nach Willstätter und Majima.[1])
0,2002 g verbrauchten 11,20 ccm $Na_2S_2O_3$ vom Titer 0,01196. 1 g Chinon entspricht 2,352 g J.

Ib. Reduktiometrisch nach Knecht und Hibbert.[2])
0,1957 g, in Eisessig gelöst, verbrauchten 21,60 ccm $TiCl_3$-Lösung vom Titer 0,00257 bezogen auf Chinon. Der Farbenumschlag von rot in weingelb läßt das Ende der Reduktion erkennen.

II. 0,1654 g gaben 0,3802 g CO_2 und 0,0723 g H_2O.
0,2820 g gaben 18,4 ccm Stickstoff bei 18° und 759 mm.

	Gefunden:			Berechnet für $C_6H_4O_2 . 2\,C_6H_4\begin{cases}NH_2\\COOH\end{cases}$:
	Ia.	Ib.	II.	
C	—	—	62,75	62,82 %
H	—	—	4,85	4,71 „
N	—	—	7,41	7,33 „
Chinon	28,42	28,36	—	28,27 „.

Oxydiert man das vom anhängenden Chinon befreite Additionsprodukt mit Wasserstoffsuperoxyd in wäßriger Lösung bei gelindem Erwärmen, so fällt ein dichter brauner Niederschlag, der mit Alkohol und Äther gewaschen werden kann. Er erweist sich als durchaus identisch mit der auf anderem

[1]) Ber. 43, 1174.
[2]) Ber. 43, 3455.

Wege dargestellten Benzochinon-2,5-dianilido-p-dicarbonsäure:

0,1005 g gaben 0,2325 g CO_2 und 0,0357 g H_2O.
0,0854 g gaben 5,7 ccm Stickstoff bei 16° und 753 mm.

	Gefunden:	Ber. für $C_6H_2O_2(NHC_6H_4COOH)_2$:
C	63,09	63,49 %
H	3,94	3,70 „
N	7,67	7,41 „ .

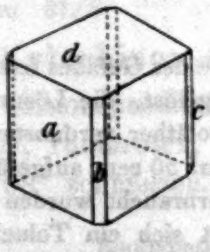
Es erfolgt also ein glatter Übergang des Additionsprodukts in das Substitutionsprodukt nach der Gleichung:

$$C_6H_4O_2.2C_6H_4\begin{cases}NH_2\\COOH\end{cases} + 2H_2O_2 = C_6H_2O_2\begin{cases}NHC_6H_4COOH\\NHC_6H_4COOH\end{cases} + 4H_2O\,.$$

Benzochinon-di-o-aminobenzoesäure.

Besonders schön ausgebildete Krystalle erhält man aus einem Gemisch warmer Lösungen von 1 Mol. Chinon in Benzol und 2 Mol. o-Aminobenzoesäure in Äther. Auch beim bloßen Eintragen von o-Aminobenzoesäure in eine benzolische Chinonlösung bilden sich nach kurzer Zeit am Boden des Gefäßes Drusen sehr schöner, roter Krystalle, die (im geschlossenen Röhrchen) bei 210° schmelzen.

Sie gehören dem monoklinen System an; die vorherrschende Form bildet das monokline Prisma, dessen Seitenkanten durch zwei Klinopinakoide abgestumpft sind; nach oben und unten ist es durch basische Pinakoide abgeschlossen.



Beobachtete Formen:
$a = \infty P$
$b = \infty \breve{P} \infty$
$c = \infty \bar{P} \infty$
$d = 0P$

Die Bruchflächen schimmern grün-metallisch; pulverisiert geben die Krystalle ein karminrotes Pulver. Nach längerem Stehen bleichen sie ab, indem sich Chinon verflüchtigt.

I. 0,1260 g gaben 8,2 ccm Stickstoff bei 18° und 754 mm.
IIa. 0,1035 g verbrauchten 10,90 ccm $TiCl_3$ } vom Titer 0,00267.
IIb. 0,1005 g verbrauchten 10,50 ccm $TiCl_3$ }

	Gefunden:			Berechnet für $C_6H_4O_2.2C_6H_4\begin{cases}NH_2\\COOH\end{cases}$:
	I.	IIa.	IIb.	
N	7,42	—	—	7,33 %
Chinon	—	28,33	28,37	28,27 „ .

Toluchinon-di-p-aminobenzoesäure.

Sowohl aus Benzol–Ätherlösung, wie aus wäßriger Lösung durch Extraktion mit Äther erhält man schöne, bis 6 mm lange, dunkelrote Krystallnadeln, die in Büscheln beieinander stehen. Sie erscheinen als zugespitzte, speerartige Gebilde. Sie schmelzen bei 176° (im offenen Röhrchen).

0,1615 g der Krystalle gaben 0,3759 g CO_2 und 0,0772 g H_2O.
0,1505 g derselben gaben 10,0 ccm Stickstoff bei 24° und 745 mm.
0,1351 g derselben verbrauchten 7,3 ccm $Na_2S_2O_3$ vom Titer 0,01182.
1 g Toluchinon entspricht 2,083 g J.

	Gefunden:	Ber. für $C_6H_3(CH_3)O_2.2C_6H_4\begin{cases}NH_2\\COOH\end{cases}$:
C	63,47	63,64 %
H	5,31	5,05 „
N	7,26	7,07 „
Toluchinon	30,66	30,81 „ .

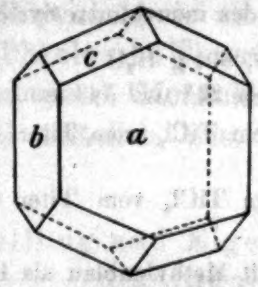
Toluchinon-di-o-aminobenzoesäure.

Eine Lösung von 0,61 g Toluchinon in heißem Benzol wurde mit 1,37 g o-Aminobenzoesäure, in Äther gelöst, vereinigt. Nachdem der größte Teil des Lösungsmittels verdunstet war, wurden die ausgeschiedenen Krystalle filtriert, mit Petroläther gewaschen, getrocknet und gewogen. Die Auswage betrug 1,085 g.

Ausbeuteberechnung: Die am Rande des Gefäßes festsitzenden Toluchinonkrystalle wurden in Petroläther gelöst, die Lösung mit der abfiltrierten Mutterlauge vereinigt, der Petroläther verdunsten gelassen, der Rückstand mit Eisessig aufgenommen, auf 50 ccm aufgefüllt und 20 ccm davon mit Titanchlorürlösung titriert; verbraucht wurden 30,0 ccm $TiCl_3$ vom Titer 0,003026. Hieraus berechnet sich ein Toluchinonüberschuß von 0,2723 g; somit beträgt der Toluchinonverbrauch 55,36 % des eingewogenen Toluchinons, während dem Toluchinon des Additionsproduktes für das Additionsverhältnis 1 : 2 54,77 % der Toluchinoneinwage entsprachen.

Die Toluchinon-di-o-aminobenzoesäure wurde aus Benzol–Ätherlösung in Form sehr schön ausgebildeter, pfirsichblüten-

roter Krystalle erhalten, die dem rhombischen System angehören. Die Hauptform bildet eine Kombination des rhombischen Deuteroprismas mit je vier Pyramidenflächen oben und unten.



Auftretende Formen:

$a = \infty P \breve{\infty}$
$b = \infty P \breve{\infty}$
$c = m P n$

Die Untersuchung des optischen Verhaltens der Krystalle im Polarisationsmikroskop in parallelem Licht zwischen gekreuzten Nicols ergab bei voller Umdrehung des Objektes in der Richtung der Haupt- und Nebenachsen viermalige Auslöschung parallel zu den Krystallkanten; hierdurch ist das rhombische System charakterisiert.

Die Krystalle schmelzen, ohne vorher Chinon absublimieren zu lassen, bei 129°.

0,1422 g gaben 0,3306 g CO_2 und 0,0671 g H_2O.

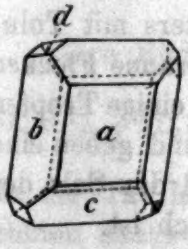
0,1057 g gaben 6,9 ccm Stickstoff bei 25° und 745 mm.

0,0925 g, gelöst in Eisessig, verbrauchten 9,50 ccm $TiCl_3$ vom Titer 0,003026, bezogen auf Toluchinon; da der Farbenumschlag undeutlich ist, wurde die Lösung mit einem Tropfen Methylenblaulösung versetzt und der $TiCl_3$-Verbrauch des Indikators in einem Blindversuch ermittelt. Titriert wurde von blau auf blaßgelb.

	Gefunden:	Ber. für $C_6H_2(CH_3)O_2.2C_6H_4\begin{cases}NH_2\\COOH\end{cases}$:
C	63,40	63,64 %
H	5,24	5,05 „
N	7,10	7,07 „
Toluchinon	31,08	30,81 „ .

p-Xylochinon-di-o-aminobenzoesäure.

Das Additionsprodukt wird aus Benzol–Ätherlösung in Form großer, rubinroter, monokliner Krystalle erhalten, die bei 107°—108° schmelzen.



Beobachtete Formen:

$a = \infty \breve{P} \infty$
$b = \infty P$
$c = m \breve{P} \infty$
$d = m \breve{P} \infty$

Die häufigste Krystallform bildet eine Kombination des monoklinen Prismas mit zwei Klinopinakoiden und vier Klinodomen, die durch vier Orthodomen abgeschrägt sind.

Die optische Untersuchung zwischen gekreuzten Nicols in parallelem Licht ergab bei Drehung um 360° viermalige Auslöschung; in der Richtung der Nebenachsen waren die Auslöschungsrichtungen parallel, in der Richtung der Hauptachse aber geneigt zu den Krystallkanten. Dieses Verhalten entspricht dem der Krystalle des monoklinen Systems.

0,1225 g gaben 0,2879 g CO_2 und 0,0601 g H_2O.
0,1570 g gaben 9,9 ccm Stickstoff bei 22° und 743 mm.

1. 0,1023 g verbrauchten 10,15 ccm $TiCl_3$ vom Titer 0,00337 bezogen auf Xylochinon.
2. 0,0920 g verbrauchten 9,15 ccm $TiCl_3$ vom Titer 0,00337 bezogen auf Xylochinon.

Titriert wurde in Eisessiglösung mit Methylenblau als Indikator.

	Gefunden:			Berechnet für
	1.		2.	$C_6H_2(CH_3)_2O_2.2C_6H_4\begin{cases}NH_2\\COOH\end{cases}$:
C	—	64,08	—	64,39 %
H	—	5,44	—	5,36 „
N	—	6,94	—	6,83 „
p-Xylochinon	33,43	—	33,51	33,17 „ .

Toluchinon-di-p-aminobenzoesäuremethylester.

Toluchinon und p-Aminobezoesäuremethylester wurden im Verhältnis 1:2 zusammen in Benzol heiß gelöst. Beim Erkalten schieden sich an den Rändern der Schale Gruppen zinnoberroter Krystalle aus, die mit kaltem Wasser gewaschen wurden. Sie schmelzen bei 46° zu einer gelben Flüssigkeit, die bei weiterem Erhitzen sich unter Chinonentwicklung zersetzt.

0,1566 g gaben 0,3750 g CO_2 und 0,0823 g H_2O.
0,1775 g gaben 10,4 ccm Stickstoff bei 20° und 758 mm.
0,0863 g verbrauchten 8,25 ccm $TiCl_3$ vom Titer 0,003062.

	Gefunden:	Ber. für $C_6H_2(CH_3)O_2.2C_6H_4\begin{cases}NH_2\\COOCH_3\end{cases}$:
C	65,26	65,09 %
H	5,84	5,66 „
N	6,64	6,60 „
Toluchinon	28,92	28,77 „ .

Erwärmt man die wäßrige Lösung des Esters mit Toluchinon oder Wasserstoffsuperoxyd, so fallen rotbraune Flocken des Oxydationsprodukts aus. Setzt man zu diesen einige Tropfen Lauge hinzu, so lösen sie sich vollkommen auf und geben eine rotbraune Lösung, indem der Ester verseift und das Salz der Säure gebildet wird, das in heißem Wasser löslich ist.

Oxydationsprodukte (Anilidochinone).

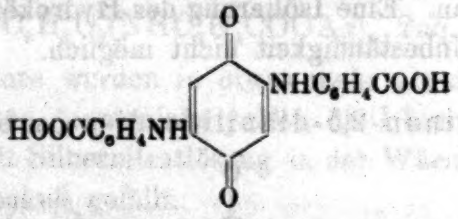
A. Benzochinon + p- und m-Aminobenzoesäure.

Die Einwirkung in alkoholischer Lösung führt, wie es die Posner-Thielesche Theorie erwarten läßt, zu einem Dianilidochinon und einem Monanilidochinon. Jenes scheidet sich, als in Alkohol unlöslich, aus, dieses ist im alkoholischen Filtrat enthalten.

Darstellung und Eigenschaften der Benzochinon-dianilido-dicarbonsäuren.

6,5 g Benzochinon und 5,5 g p- bzw. m-Aminobenzoesäure (3:2) wurden in je 60 ccm 96 prozent. Alkohol bei ca. 60° gelöst und die Lösungen vereinigt. Die Mischung ist intensiv rot gefärbt und scheidet allmählich einen dunklen, krystallinischen Niederschlag aus. Zur Vervollständigung der Fällung wurde die Lösung im Wasserbad am Rückflußkühler mehrere Stunden lang im Sieden erhalten. Der Niederschlag wurde abfiltriert, mit Alkohol und Wasser so lange gewaschen, bis beide Waschflüssigkeiten farblos durchgehen, sodann mit Äther gedeckt und im Vakuum getrocknet. Die Ausbeute betrug im Mittel 5,26 g = 69,5% der Theorie.

Da sich die Produkte acetylieren lassen, so folgt, daß sie eine Imidgruppe enthalten müssen; ihre Fähigkeit, Salze und Ester zu bilden, läßt auf freie Carboxylgruppen schließen. Da nach der Posnerschen Theorie die 2,5-Stellung der Substituenten im Chinonmolekül als sehr wahrscheinlich anzunehmen ist, sind sie folgendermaßen zu formulieren:



Ihre Bildung vollzieht sich nach dem Schema:

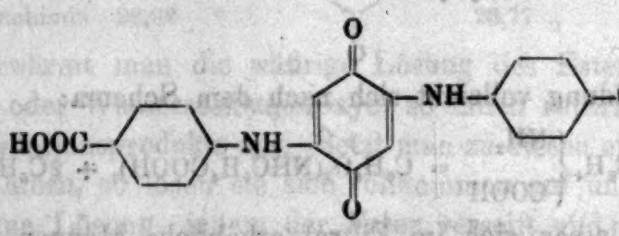
$$3C_6H_4O_2 + 2C_6H_4\begin{cases}NH_2\\COOH\end{cases} = C_6H_4O_2(NHC_6H_4COOH)_2 + 2C_6H_4(OH)_2.$$

In der Tat lassen sich im Filtrat erhebliche Mengen Hydrochinon nachweisen.

Die Säuren lösen sich in heißem Alkohol, Eisessig, Essigester und Aceton schwer, in Nitrobenzol etwas leichter mit roter Farbe und sind in Wasser, Benzol, Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Petroläther vollkommen unlöslich. Konz. Schwefelsäure und Salpetersäure lösen leicht unter Bildung blutroter Lösungen, aus welchen die Säuren durch Wasser wieder in Form amorpher Niederschläge ausgefällt werden können. In verdünntem Ammoniak und in Alkalicarbonatlösungen sind sie leicht löslich unter Bildung sehr stark gefärbter, roter Lösungen der entsprechenden Salze, aus welchen sie durch verdünnte Säuren wieder ausgefällt werden; doch ist die Fällung stets unvollständig und die darüber stehende Lösung noch stark gefärbt. Sie schmelzen nicht, sondern verkohlen beim Glühen und verglimmen.

Reduktion: Die Chinon-dianilido-dicarbonsäuren verhalten sich gegen gelinde Reduktionsmittel, wie Titanchlorür, Zinnchlorür und schweflige Säure, selbst in der Hitze vollkommen indifferent. Auch ein Gemisch von Zinn und Eisessig oder verdünnter Salzsäure wirken nicht entfärbend, sondern nur wenig aufhellend. Dagegen führte die Reduktion mit Zinnspänen und konz. Salzsäure in der Hitze zum Ziele. Die Säuren wurden in Eisessig suspendiert und mit dem Reduktionsmittel erwärmt: die braune Farbe schlägt in ein helles Gelb um. Die Lösungen wurden in die mehrfache Menge Wasser filtriert: es fielen weiße Flocken von Hydrochinon-dianilido-dicarbonsäure aus. Nach kurzem Stehen färbten sie sich rötlich, schließlich braun, indem die Dianilidochinone restituiert wurden. Setzt man einige Tropfen Wasserstoffsuperoxyd hinzu, so erfolgt die Reoxydation momentan. Eine Isolierung des Hydrokörpers war daher wegen seiner Unbeständigkeit nicht möglich.

Benzochinon-2,5-dianilido-di-p-carbonsäure.



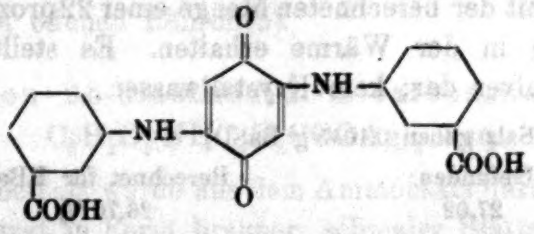
Sie wird in Form feiner, violettstichig brauner Nadeln

erhalten. Aus Nitrobenzol umkrystallisiert entstehen dünne Lamellen.

I. 0,1290 g gaben 0,2995 g CO_2 und 0,0452 g H_2O.
II. 0,1644 g gaben 0,3815 g CO_2 und 0,0558 g H_2O.
0,1284 g gaben 8,8 ccm Stickstoff bei 23° und 745 mm.

	Gefunden: I.	II.	Berechnet für $C_6H_2O_2(NHC_6H_4COOH)_2$:
C	63,33	63,29	63,49 %
H	3,88	3,77	3,70 „
N	7,53	—	7,41 „ .

Benzochinon-2,5-dianilido-di-m-carbonsäure.



Sie stellt, getrocknet, ein braunes bis olivgrünes Pulver dar; sie krystallisiert aus Nitrobenzol in langgestreckten, spießartigen Prismen.

0,1422 g gaben 0,3305 g CO_2 und 0,0488 g H_2O.
0,1635 g gaben 10,6 ccm Stickstoff bei 20° und 749 mm.

	Gefunden:	Ber. für $C_6H_2O_2(NHC_6H_4COOH)_2$:
C	63,38	63,49 %
H	3,81	3,70 „
N	7,27	7,41 „ .

Derivate der Dicarbonsäuren:

Benzochinon-2,5-dianilido-di-p-carbonsaures Silber, $C_6H_2O_2(NHC_6H_4COOAg)_2 . 2aq$.

2 g der Säure wurden in etwas mehr als der berechneten Menge verdünnten Ammoniaks gelöst, die Lösung filtriert, ausgekocht und mit Silbernitratlösung in der Wärme, in möglichst geringem Überschuß gefällt.

Das Silbersalz bildet braunschwarze Blättchen, die, ohne zu schmelzen, verkohlen. Es löst sich in kaltem Wasser nicht, wohl aber in heißem und ist in Alkohol schwer löslich.

0,4696 g Substanz gaben 0,0260 g Gewichtsverlust bei 110°.
0,1722 g der entwässerten Substanz gaben 0,2540 g CO_2, 0,0322 g H_2O und 0,0635 g Silber.

0,1880 g der entwässerten Substanz gaben 8,1 ccm Stickstoff bei 19° und 751 mm.

	Gefunden:	Ber. für $R.Ag_2.2H_2O$:	RAg_2:
H_2O	5,54	5,73	— %
C	40,23	—	40,54 „
H	2,08	—	2,02 „
N	4,87	—	4,73 „
Ag	36,87	—	36,49 „ .

Benzochinon-2,5-dianilido-di-p-carbonsaures Baryum, $C_6H_2O_2(NHC_6H_4COO)_2Ba$.

Das Salz wurde aus der Lösung des Ammonsalzes durch Umsetzung mit der berechneten Menge einer 22prozent. Baryumchloridlösung in der Wärme erhalten. Es stellt ein braunschwarzes Pulver dar; kein Krystallwasser.

0,2275 g Salz gaben 0,1045 g $BaSO_4$.

	Gefunden:	Berechnet für RBa:
Ba	27,02	26,70 %.

Benzochinon-2,5-dianilido-di-p-carbonsäurediäthylester, $C_6H_2O_2(NHC_6H_4COOC_2H_5)_2$.

2,0 g feingepulverte Benzochinon-2,5-dianilido-di-p-carbonsäure wurden in 200 ccm absolutem Alkohol suspendiert, die Mischung mit trockenem Salzsäuregas gesättigt, sodann am Rückflußkühler unter fortgesetztem Einleiten des Gases mehrere Stunden lang im Sieden erhalten. Sodann wurde die braun gefärbte Lösung des Esters im Vakuum eingedampft: der Ester fiel in Form brauner Krystallblättchen aus, die aus heißem Nitrobenzol umkrystallisiert und mit Äther gewaschen wurden. Die Krystalle erscheinen als feine, langgestreckte Nadeln von braungelber Farbe.

Derselbe Ester wurde auch durch Einwirkung von überschüssigem Äthyljodid auf die benzolische Suspension der Säure unter längerem Erhitzen als dunkelrot gefärbte Lösung erhalten, die nach dem Verdunsten des Lösungsmittels eine braune Krystallmasse zurückließ.

0,1158 g Substanz, aus Nitrobenzol umkrystallisiert, gaben 0,2812 g CO_2 und 0,0553 g H_2O.

0,1006 g Ester verbrauchten, in Eisessig gelöst, 9,4 ccm $TiCl_3$ vom Titer 0,00267 bez. auf Chinon.

Titriert wurde bis zum Farbenumschlag rot in gelbgrün.

	Gefunden:	Ber. für $C_6H_2O_2(NHC_6H_4COOC_2H_5)_2$:
C	66,24	66,36 %
H	5,30	5,07 „
Chinon	24,95	24,88 „ .

Der Ester ist in Wasser unlöslich, löst sich in Nitrobenzol, Eisessig, Essigester und in warmem Benzol zu einer roten Flüssigkeit auf; in Chloroform ist er schwerer, in Alkohol und Äther kaum, in Petroläther nicht löslich. Konz. Schwefelsäure löst ihn mit tiefroter Farbe; versetzt man die Lösung mit Wasser, so fällt Benzochinon-dianilido-di-p-carbonsäure in rotbraunen Flocken aus. — Der Schmelzpunkt liegt bei 280° (bestimmt im offenen Röhrchen).

Benzochinon-2,5-dianilido-di-m-carbonsaures Silber, $C_6H_2O_2(NHC_6H_4COOAg)_2 . 2aq.$

Das Silbersalz wurde aus dem Ammonsalz durch Umsetzung mit Silbernitrat in Form brauner, schmaler Blättchen erhalten, die in heißem Wasser mit roter Farbe löslich, in heißem Alkohol wenig, in Äther nicht löslich sind. Es ist bei 350° noch nicht geschmolzen. 2 Mol. Krystallwasser.

0,5020 g Salz gaben, im Vakuum getrocknet, bei 120° 0,0292 g Gewichtsverlust.

0,2483 g der entwässerten Substanz gaben 0,3716 g CO_2 u. 0,0483 g H_2O.
0,1840 g derselben gaben 0,0678 g Silber.

	Gefunden:	Ber. für $RAg_2 . 2H_2O$:	RAg_2:
H_2O	5,82	5,73	— %
C	40,81	—	40,54 „
H	2,16	—	2,02 „
Ag	36,90	—	36,49 „ .

Benzochinon-2,5-diacetanilido-di-m-carbonsäure, $C_6H_2O_2(N[OCCH_3]C_6H_4COOH)_2$.

Die gewöhnliche Methode der Acetilierung von phenolischen Hydroxylgruppen mittels Essigsäureanhydrid läßt sich nach Hauschka[1]) auch zur Einführung der Acetylgruppe in die Imidogruppe der Anilidonaphtochinone mit Erfolg verwenden. Ebenso glatt gelingt die Acetylierung der Anilide des Benzochinons.

[1]) Privatmitteilung.

4 g Benzochinon-dianilido-di-m-carbonsäure wurden in überschüssigem Essigsäureanhydrid suspendiert und mit einigen ccm konz. Schwefelsäure bis zur klaren Lösung versetzt. Aus der tiefroten Lösung wurde nun unter Kühlung durch Zusatz von Wasser die Acetylverbindung in Form rotbrauner Flocken gefällt, mit Wasser, Alkohol und Äther bis zur Schwefelsäurefreiheit gewaschen und getrocknet. Durch Umkrystallisieren aus Nitrobenzol wird sie in Form mikroskopischer Nadeln erhalten.

0,1250 g gaben 0,2846 g CO_2 und 0,0448 g H_2O.
0,0967 g gaben 5,2 ccm Stickstoff bei 22° und 753 mm.

	Gefunden:	Ber. für $C_6H_2O_2(N.C_2H_3O.C_6H_4COOH)_2$:
C	62,09	62,34 %
H	3,97	3,90 „
N	6,00	6,06 „ .

Die Acetylverbindung löst sich in heißem Wasser ziemlich leicht, sehr leicht in Alkohol, Eisessig, Essigester; in Äther, Chloroform und Benzol ist sie jedoch nur wenig löslich, ebenso in kaltem Nitrobenzol. Sie verkohlt, ohne zu schmelzen.

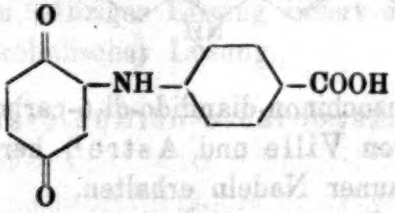
Darstellung und Eigenschaften der Benzochinonmonanilidocarbonsäuren.

Die nach dem Abfiltrieren der Chinondianilidodicarbonsäuren erhaltenen alkoholischen Filtrate sind noch stark dunkelrot gefärbt und hinterlassen beim Eindampfen am Wasserbad schwarze Rückstände, die mit glänzenden Hydrochinonkryställchen besetzt sind. Ferner finden sich noch geringe Mengen Chinon, Aminobenzoesäure und etwas Dianilidochinon, das in Alkohol schwer löslich ist.

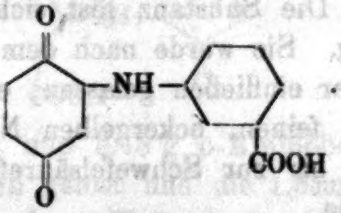
Zur Isolierung der Monanilide wurden die Eindampfrückstände der alkoholischen Filtrate behufs Befreiung von Hydrochinon und Aminobenzoesäure mehrmals mit kochendem Wasser gewaschen, die Rückstände in 10prozent. Sodalösung gelöst und hieraus die Säuren durch Ansäuern mit Essigsäure wieder ausgefällt. Um geringe Mengen der Dianilide aus den getrockneten Rückständen zu entfernen, wurden dieselben mit Essigester extrahiert. Nach dem Verdunsten des Essigesters hinterblieben schwarze Massen von blättriger Struktur, die der Analyse unterworfen wurden.

Sie lösen sich in Alkohol, Essigester, Eisessig und Aceton sehr leicht mit brauner Farbe und sind in heißem Nitrobenzol ziemlich löslich. Heißes Wasser, Chloroform, Äther und Benzol lassen sie ungelöst. Basen lösen leicht und geben starkgefärbte Lösungen. Konz. Schwefelsäure gibt braune Lösungen, die auf Wasserzusatz die Säure wieder ausfallen lassen. Sie sind bei 400° noch nicht geschmolzen. Gegen Reduktionsmittel, wie schweflige Säure, Titanchlorür, verhalten sie sich sehr resistent, mit Zinn und Salzsäure entstehen die Hydrokörper, die sich leicht wieder oxydieren.

Benzochinon-monanilido-p-carbonsäure,



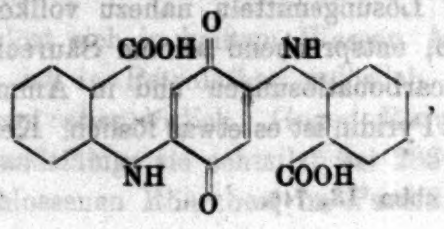
und Benzochinon-monanilido-m-carbonsäure,



Ia. 0,1252 g p-Säure gaben 0,2922 g CO_2 und 0,0441 g H_2O.
0,1570 g p-Säure gaben 8,2 ccm Stickstoff bei 19° und 751 mm.
Ib. 0,1544 g p-Säure gaben 0,3607 g CO_2 und 0,0583 g H_2O.
II. 0,1635 g m-Säure gaben 0,3823 g CO_2 und 0,0605 g H_2O.
0,1772 g m-Säure gaben 9,3 ccm Stickstoff bei 22° und 748 mm.

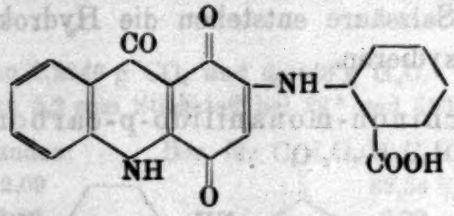
	Gefunden:			Berechnet für
	Ia.	Ib.	II.	$C_6H_3O_2NHC_6H_4COOH$:
C	63,66	63,74	63,77	64,20 %
H	3,91	4,20	4,11	3,70 „
N	5,90	—	5,82	5,76 „ .

Die Konstitution der Benzochinon-dianilido-di-o-carbonsäure,



legt die Vermutung nahe, daß beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure zweimalige, intramolekuläre Wasserabspaltung unter Ringschluß erfolgen könne, so daß ein Komplex von fünf Sechsringen entsteht. Es ist mir aber nicht gelungen, einen doppelten Ringschluß zu erzielen; die Kondensation bleibt bei einmaligem Wasseraustritt stehen und es resultiert die Verbindung

1,4-Chinonakridon-2-anilido-o-carbonsäure,



Die Benzochinon-dianilido-di-o-carbonsäure wurde nach der Vorschrift von Ville und Astre[1]) hergestellt. Sie wurde in Form rotbrauner Nadeln erhalten.

3 g der Säure wurden mit 50 ccm konz. Schwefelsäure auf 150° erwärmt. Die Substanz löst sich auf und die Lösung wird dünnflüssig. Sie wurde nach dem Erkalten tropfenweise in kaltes Wasser einfließen gelassen: es entstand sofort Ausscheidung eines feinen, ockergelben Niederschlages, der mit heißem Wasser bis zur Schwefelsäurefreiheit gewaschen und getrocknet wurde.

I. 0,1560 g gaben 0,3795 g CO_2 und 0,0445 g H_2O.
0,1702 g gaben 11,3 ccm Stickstoff bei 18° und 742 mm.
II. 0,1506 g gaben 10,1 ccm Stickstoff bei 20° und 749 mm.

	Gefunden:		Berechnet für
	I.	II.	$C_{20}H_{12}N_2O_5$:
C	66,30	—	66,67 %
H	3,16	—	3,33 „
N	7,52	7,45	7,78 „ .

Das Kondensationsprodukt erscheint unter dem Mikroskop als fein krystallinisches, gelbes Pulver. Es ist in Wasser und in den übrigen Lösungsmitteln nahezu vollkommen unlöslich, löst sich jedoch, entsprechend seinem Säurecharakter, in verdünnten Alkalicarbonatlösungen und in Ammoniak mit roter Farbe. Auch in Pyridin ist es etwas löslich. Kein Schmelzpunkt.

[1]) Bull. soc. chim. 13, 746.

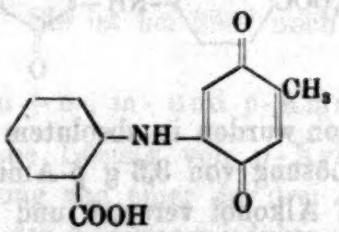
In konz. Schwefelsäure löst es sich zu einer rotbraunen Flüssigkeit auf; erhitzt man dieselbe auf 250° und verdünnt mit Wasser, so fällt das gelbe Kondensationsprodukt unverändert aus.

B. Toluchinon + o- und p-Aminobenzoesäure.

Die Einwirkung der Komponenten in alkoholischer Lösung führt, in vollkommener Übereinstimmung mit der Posnerschen Theorie, nur zu einem Monanilidochinon, das im Lösungsalkohol gelöst ist. Bei der Einwirkung des Äthylesters der p-Aminobenzoesäure entsteht gleichfalls nur der Ester des Monanilidochinons.

Die Einwirkung in wäßriger Lösung liefert dieselben Ergebnisse wie die in alkoholischer Lösung.

2-Toluchinon-5-anilido-o-carbonsäure,



7,32 g Toluchinon und 5,48 g o-Aminobenzoesäure (3:2) wurden in Alkohol heiß gelöst und die Lösung am Rückflußkühler erhitzt. Es trat keine Fällung ein; dieser Umstand ließ darauf schließen, daß sich kein Dianilidotoluchinon gebildet habe. Die Lösung ist intensiv rubinrot gefärbt und scheidet beim Abkühlen braunviolette Nadeln aus, die mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet wurden.

0,1245 g gaben 0,3006 g CO_2 und 0,0456 g H_2O.
0,1494 g gaben 7,2 ccm Stickstoff bei 18° und 748 mm.

	Gefunden:	Ber. für $C_6H_3(CH_3)O_2NHC_6H_4COOH$:
C	65,84	65,87 %
H	4,07	4,28 „
N	5,44	5,45 „ .

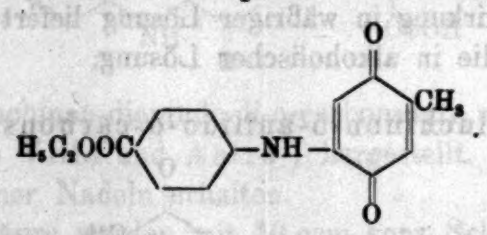
Die Säure löst sich in heißem Wasser, Alkohol, Eisessig und Essigester, ist in Petroläther unlöslich, in Chloroform, Äther und Benzol aber löslich. Gegen Reduktionsmittel ist sie sehr widerstandsfähig; sie schmilzt bei 283° (unscharf; bestimmt im geschlossenen Röhrchen, im Paraffinbad).

Mit wäßrigen Lösungen der Komponenten erhält man eine tiefrot gefärbte Flüssigkeit, aus welcher bald braunviolette Flocken ausfallen. Sie erweisen sich als vollkommen identisch mit dem aus alkoholischer Lösung erhaltenen Produkt.

	Gefunden:	Ber. für $C_6H_2(CH_3)O_2NHC_6H_4COOH$:
N	5,68	5,45 %.

Die Reaktion führt also auch in wäßriger Lösung über das Additionsprodukt nur zum Monanilidotoluchinon.

2-Toluchinon-5-anilido-p-carbonsäureäthylester,



3,6 g Toluchinon wurden in absolutem Alkohol gelöst und mit einer heißen Lösung von 3,3 g p-Aminobenzoesäureäthylester in absolutem Alkohol versetzt und am Rückflußkühler gekocht. Aus der tiefroten Lösung wurde der größte Teil des Alkohols abdestilliert, der Rest abdunsten gelassen: es hinterblieb eine rotbraune Krystallmasse. Aus dieser kann der reine Ester durch Umkrystallisieren aus heißem Aceton in Form schöner, violetter Tafeln erhalten werden.

0,1032 g gaben 0,2545 g CO_2 und 0,0502 g H_2O.

0,0693 g gaben 3,2 ccm Stickstoff bei 20° und 751 mm.

0,0236 g, in Eisessig gelöst, verbrauchten 3,5 ccm $TiCl_3$ vom Titer 0,00287. Farbenumschlag: rot in gelb.

	Gefunden:	Ber. für $C_6H_2(CH_3)NHC_6H_4COOC_2H_5$:
C	67,25	67,37 %
H	5,40	5,27 „
N	5,12	4,91 „
Toluchinon	42,57	42,80 „ .

Der Ester ist in Alkohol, Äther, Benzol leicht löslich, in Petroläther unlöslich. Er schmilzt bei 175°—176°. Mit alkoholischer Kalilauge wird er verseift und liefert die

2-Toluchinon-5-anilido-p-carbonsäure,
$C_6H_2(CH_3)O_2NHC_6H_4COOH$.

Die Verseifung wurde am Rückflußkühler 2 Stunden lang unterhalten. Sodann wurde der Alkohol abdestilliert, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und mit verdünnter Salzsäure versetzt; es fiel ein brauner, krystallinischer Niederschlag aus, der aus Nitrobenzol umkrystallisiert wurde.

0,0825 g gaben 0,1969 g CO_2 und 0,0365 g H_2O.
0,0751 g gaben 3,5 ccm Stickstoff bei 22° und 754 mm.

	Gefunden:	Ber. für $C_6H_2(CH_3)NHC_6H_4COOH$:
C	65,10	65,37 %
H	4,42	4,28 „
N	5,25	5,45 „ .

Die Säure löst sich in heißem Wasser schwer, in Alkohol, Eisessig usw. leicht. Sie ist bei 350° noch nicht geschmolzen.

C. p-Xylochinon + o-, m- und p-Aminobenzoesäure.

Eine alkoholische Lösung von p-Xylochinon wirkt auf eine ebensolche Lösung von einer der drei Aminobenzoesäuren nur bis zur Bildung des Additionsprodukts ein; eine Oxydation findet nicht statt. Auch dies steht im Einklang mit der Posnerschen Theorie der Chinonadditionsprodukte.

Die alkoholischen Lösungen von 4,08 g p-Xylochinon und 2,74 g o-Aminobenzoesäure wurden vereinigt. Die Lösung ist intensiv rubinrot gefärbt. Nach mehrstündigem Kochen war keine Fällung wahrzunehmen, nach 12stündigem Stehen zeigte die Lösung eine starke Ausscheidung (1,4814 g) von gelben Nadeln, die sich durch den Schmelzpunkt als unverändertes p-Xylochinon erwiesen. Die filtrierte Lösung hinterließ nach dem Verdunsten des Alkohols neben etwas Chinon (0,66 g) 3,630 g rubinrote Krystalle (Prismen), die sich durch ihren Schmelzpunkt als identisch mit dem aus Benzol–Ätherlösung erhaltenen Additionsprodukt

$$C_6H_2(CH_3)O_2 . 2\,C_6H_4 \begin{cases} NH_2 & (1) \\ COOH & (2) \end{cases}$$

erwiesen. Dieser Zusammensetzung entspricht eine Xylochinonmenge von 1,80 g p-Xylochinon. Aus der p-Xylochinon-Ein-

wage und dem ausgeschiedenen Xylochinon berechnen sich hiefür 1,94 g p-Xylochinon. Hieraus folgt, daß nur so viel p-Xylochinon in Reaktion getreten ist, als der verwendeten Menge o-Aminobenzoesäure für das Additionsprodukt entspricht, da keine Oxydation stattfand, mußte das übrige p-Xylochinon sich als solches abscheiden.

In ganz analoger Weise verläuft die Einwirkung von m- und p-Aminobenzoesäure auf p-Xylochinon; auch sie führt zum Additionsprodukte.

Auch in wäßriger Lösung gestaltet sich die Reaktion vollkommen analog. Das Gemisch der Komponenten ist tiefrot gefärbt; es wurde ausgeäthert. Nach dem Verdunsten des Äthers hinterblieben rote Krystalle, die sich gleichfalls als p-Xylochinon-di-o-aminobenzoesäure identifizieren ließen. Eine Oxydation unter Bildung von Anilido-p-Xylochinon findet nicht statt.

Zum Schlusse gestatte ich mir, Herrn Prof. Dr. Wilhelm Suida für das freundliche Interesse, das er meiner Arbeit entgegengebracht hat, sowie für die zahlreichen Ratschläge, durch die er sie unterstützt hat, meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Mitteilungen aus dem Laboratorium für Elektrochemie und Technische Chemie der Technischen Hochschule Stuttgart.

Zur Kenntnis des vierwertigen Bleis;

von

A. Gutbier und M. Wißmüller.

Der erste überzeugende Beweis für die Existenz von Abkömmlingen des vierwertigen Bleis ist bekanntlich[1]) nicht auf anorganischem, sondern auf organischem Gebiete geführt worden, aber man hat doch frühzeitig schon versucht, auch anorganische Verbindungen herzustellen, in denen das Blei die Rolle eines vierwertigen Elements spielt. Später wurde dann erkannt[2]), daß die Alkalisalze Me_2PbCl_6 mit den entsprechenden Platinverbindungen isomorph sind, und in neuester Zeit haben J. Belucci und N. Parravano[3]) nachgewiesen, daß aus der Lösung von Bleioxyd in Kalilauge eine Verbindung von der Zusammensetzung $K_2[Pb(OH)_6]$ auskrystallisiert.

Alfred Werner[4]) hat klargelegt, daß die Metallhydroxyde den Metallhalogeniden vergleichbar sind, z. B. Platehydroxyd dem Platechlorid:

$$\begin{matrix} HO\cdot & & \cdot OH \\ & Pt & \\ HO\cdot & & \cdot OH \end{matrix} \qquad \begin{matrix} Cl\cdot & & \cdot Cl \\ & Pt & \\ Cl\cdot & & \cdot Cl \end{matrix},$$

und wenn man die Formelbilder für die Entstehung der obengenannten Verbindungen sich vergegenwärtigt:

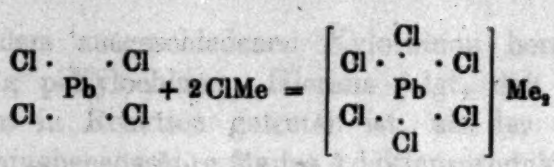
---

[1]) Eine historische Übersicht über die wichtigsten diesbezüglichen, bis zum Jahre 1893 veröffentlichten Untersuchungen findet sich in der Abhandlung von Alex. Classen und B. Zahorski, Z. anorg. Chem. 4, 100 (1893), auf die wir verweisen.

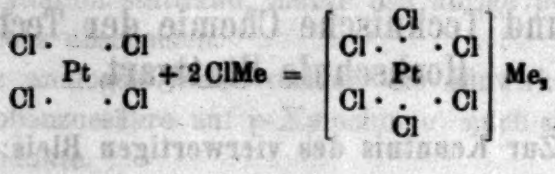
[2]) Vgl. die Zusammenstellung bei P. Groth, „Chemische Krystallographie". I. Band, S. 467 (Leipzig, 1906).

[3]) Atti dei Lincei [5] 14, I, 378 (1905); Gazz. chim. 35, 500 (1905).

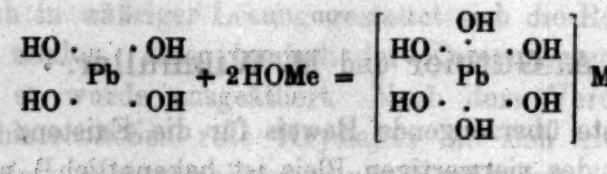
[4]) „Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorgan. Chemie". III. Aufl., S 124 (Braunschweig, 1913).



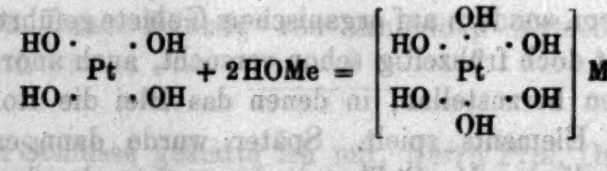
und



sowie



und



so leuchtet ein, daß vollständige Analogie nicht allein zwischen den Salzen des Wasserstoffplumbe- und platechlorids, $H_2[PbCl_6]$ und $H_2[PtCl_6]$, sondern auch zwischen denen der Hexahydroxoplumbe- und platesäure, $H_2[Pb(OH)_6]$ und $H_2[Pt(OH)_6]$ besteht.

Diese Erkenntnis, ferner manche zweifelhafte Angaben in der Literatur und schließlich das so interessante Verhalten der Hexachlorosalze des Bleis gegen Wasser — diese Reaktion läßt sich, wie A. Gutbier und E. Sauer[1]) schon mitgeteilt haben, zu einer außerordentlich bequemen Methode zur Bereitung von kolloidem Bleidioxyd benützen — haben uns veranlaßt, eine umfangreiche Experimentaluntersuchung über Derivate des vierwertigen Bleis anzustellen. Über den ersten abgeschlossenen Teil dieser Studie, eine systematische Untersuchung der Hexachloroplumbeate wollen wir hier kurz Bericht erstatten.

Von derartigen Anlagerungsverbindungen sind nach den verschiedensten Verfahren bisher die folgenden 6 dargestellt worden:

[1]) Z. Chem. Ind. d. Kolloide 12, 171 (1913).

1. $(NH_4)_2PbCl_6$. — Von J. Nikoljukin[1]) entdeckt, dann von Alex. Classen und B. Zahorski[2]) als $2PbCl_4$, $5NH_4Cl$ beschrieben und rein von H. L. Wells[3]), H. Friedrich[4]) und K. Elbs und R. Nübling[5]) erhalten. Die Angabe von K. Elbs und R. Nübling, daß das zitronengelbe Präparat in regulären Oktaedern krystallisiert, wurde durch unsere Befunde vollkommen bestätigt, wie denn auch unsere Analysenergebnisse wiederum zeigten, daß Alex. Classen und B. Zahorski ein recht unreines Präparat unter den Händen gehabt haben müssen.

2. K_2PbCl_6. — Wurde von H. L. Wells und von K. Elbs und R. Nübling erhalten. Während H. L. Wells das „gelbe Doppelsalz" lufttrocken analysieren konnte, berichten K. Elbs und R. Nübling über diese Verbindung: „Viel unbeständiger ... ist das Kaliumplumbichlorid, K_2PbCl_6, welches in zitronengelben, mit dem Kaliumplatinchlorid isomorphen Oktaedern krystallisiert, die nur unter konzentrierter Salzsäure sich aufbewahren lassen. Dieses Verhalten steht mit der bekannten Beobachtung im Einklang, daß auch andere komplexe Kaliumsalze, wie Kaliumeisen- und Kaliumkobaltalaun, leichter sich zersetzen als die entsprechenden Ammoniumsalze."

Wir erhielten bei unseren Versuchen Resultate, die sich weder mit den Befunden von H. L. Wells, noch mit denjenigen von K. Elbs und R. Nübling deckten, denn das von uns gewonnene Kaliumsalz unterschied sich nicht allein schon durch seine Farbe, sondern auch durch seine Eigenschaften von den übrigen Hexachloroplumbeaten, trotzdem die Analysenzahlen auf die Verbindung K_2PbCl_6 stimmten. Unsere Präparate waren nicht gelb, sondern lebhaft orangerot, konnten zwar zur Analyse an der Luft getrocknet werden, neigten aber doch immerhin sehr zur Zersetzung, die sich daran erkennen ließ, daß sich einzelne weiße Stellen auf den Krystallen bildeten. Diese Zersetzung ließ sich aber leicht verhindern, wenn man die Präparate sogleich, nachdem sie trocken geworden waren, in gut verschlossene Gefäße einfüllte. Auch die Ergebnisse der krystallo-

[1]) J. russ. phys.-chem. Ges. 1885, S. 207; Ber. 18, Ref. 370 (1885).
[2]) Z. anorg. Chem. 4, 100 (1893).
[3]) Z. anorg. Chem. 4, 385 (1893).
[4]) Ber. 26, 1434 (1893).
[5]) Z. Elektrochem. 9, 776 (1903).

graphischen Untersuchung waren auffallend, denn man fand keine regulären Oktaeder, sondern sehr gut ausgebildete, wenn auch nicht sehr große, regelmäßig begrenzte und meist aus 2 oder 3 Einzelindividuen zusammengesetzte, höchstwahrscheinlich monokline Durchwachsungszwillinge vor. Schließlich wich auch das Verhalten der Präparate gegen Wasser von dem der übrigen Verbindungen insofern weitgehend ab, als nur die frisch gefällte Verbindung durch Wasser in weiter unten beschriebener Weise zerlegt wurde. Sobald jedoch die Präparate lufttrocken geworden waren, nahm Wasser sie bei gewöhnlicher Temperatur langsam, in der Wärme schnell zu gelben Flüssigkeiten auf, die schwach nach Chlor rochen.

3. Rb_2PbCl_6. — Von H. L. Wells in gelben Krystallen erhalten. Wir konnten mittels einer anderen Darstellungsmethode diese Angaben bestätigen.

4. Cs_2PbCl_6. — H. L. Wells gewann dieses Produkt in zwei Modifikationen, einer zitronengelben und einer dunkelbraunen. Wir beobachteten, wieder unter Benutzung eines anderen Darstellungsverfahrens, nur die letztere Modifikation.

5. $[C_5H_5.NH]_2PbCl_6$. — Wurde von Alex. Classen und B. Zahorski zuerst dargestellt, aber anscheinend in recht unreinem Zustande erhalten, da für diese Verbindung auf Grund der Analysenzahlen die Zusammensetzung $2PbCl_4$, $5C_5H_5N.HCl$ angegeben wird. Rein von K. Elbs und R. Nübling gewonnen, deren Ergebnisse sich mit den unsrigen durchaus decken.

6. $[C_9H_7.NH]_2PbCl_6$. — Die Angaben von Alex. Classen und B. Zahorski über das Chinoliniumsalz stimmen mit den Befunden von K. Elbs und R. Nübling, sowie mit den unsrigen überein.

Wir wünschten — im Hinblick auf andere Untersuchungen, mit denen man in unserem Laboratorium beschäftigt ist — besonders, die Hexachloroplumbeate aliphatischer Ammoniumverbindungen und der Pyridin- und Chinonlinreihe kennen zu lernen, und haben uns daher zunächst sehr eingehend mit der experimentellen Lösung der Frage beschäftigt, welches der bisher angewandten Verfahren zur Beschaffung des als Ausgangsmaterial benötigten Wasserstoffplumbechlorids das am meisten empfehlenswerte ist. Wir erkannten, daß die Methode von Alex. Classen und B. Zahorski sehr umständlich ist,

die von H. L. Wells sich nur zur Bereitung der Alkalisalze eignet, und daß für unsere Versuche nur das schöne, elektrochemische Verfahren[1]) von K. Elbs und R. Nübling in Betracht kommen konnte. Und da bekanntlich die Darstellung von Wasserstoffplumbechlorid zu denjenigen Übungsaufgaben zählt, denen die Studierenden im elektrochemischen Praktikum sich mit ganz besonderer Vorliebe widmen, verfügten wir immer über die nötigen Mengen frisch hergestellter Lösungen.

Zunächst einige Worte über die Bereitung dieser Anlagerungsverbindungen.

Bei den Alkalisalzen genügte im allgemeinen eine mäßige Konzentration der Bestandteile, um beim Vermischen sofort Krystallisation einzuleiten. Etwas langsamer schied sich unter gleichen Verhältnissen nur das Kaliumsalz aus.

Bedeutend weniger leicht erfolgte die Krystallisation bei den meisten anderen Verbindungen, doch mußte man auch hier für möglichst schnell eintretende Abscheidung sorgen, um eine Zersetzung der Präparate im Entstehungszustande, d. h. eine Verunreinigung durch Plumbochlorid, das sich bei längerem Stehen der Reaktionsgemische infolge Abdunstung von Chlor leicht bilden kann, auszuschließen.[2]) Deshalb wurde in vielen Fällen die Lösung des betreffenden Ammoniumhalogenides in höchst erreichbarer Konzentration angewandt. Aber auch das genügte einige Male nicht, und dann konnte man nicht anders verfahren, als daß man die Konzentration an freiem Chlor künstlich noch erhöhte. D. h. man leitete über oder auch in das konzentrierte Reaktionsgemisch bei gewöhnlicher Temperatur, gegebenenfalls noch unter Abkühlen, einen Strom von trockenem Chlor und konnte auf diese Weise die gewünschten Abscheidungen erzielen.

Da an eine Reinigung der Produkte durch Umkrystallisieren nicht zu denken war, wurde den Mengenverhältnissen, in denen man die Bestandteile miteinander reagieren ließ — wir arbeiteten natürlich immer mit einem Überschusse an Wasserstoffplumbechlorid —, die größte Aufmerksamkeit ge-

[1]) Vgl. F. Foerster, Z. Elektrochem. 3, 525 (1897).

[2]) Aus diesem Grunde mußte auch davon abgesehen werden, die Reaktionsgemische in offenen Porzellanschälchen der freiwilligen Verdunstung zu überlassen.

schenkt. Die Krystallisationen wurden möglichst schnell mit chlorhaltiger, gekühlter Salzsäure gewaschen und dann ebenso schnell als möglich auf mehrfach gewechseltem Filtrierpapier an der Luft getrocknet.

Was weiter die Eigenschaften dieser Anlagerungsverbindungen anbetrifft, so läßt sich in kurzer Zusammenfassung das Folgende sagen.

Alle Chlorosalze sind wasserfrei, entsprechen der allgemeinen Zusammensetzung Me_2PbCl_6 bzw. $[R.NH_3]_2PbCl_6$ und krystallisieren sogleich, aber die Krystalle sind meist äußerst klein oder dicht verwachsen. Da sich außerdem kein Einbettungsmittel auffinden ließ, von dem die Präparate nicht zersetzt worden wären, so war die krystallographische[1]) Untersuchung sehr erschwert. Immerhin konnte aber bei einigen Präparaten das Krystallsystem festgestellt werden, und dabei ergab sich, daß reguläre und rhombische Formen vorherrschen. Man findet die betreffenden Angaben im experimentellen Teile.

Was die Beständigkeit der Verbindungen anlangt, so sind besonders gut haltbar die Alkalisalze und die Derivate der Pyridin- und Chinolinreihe. Die Hexachlorosalze der aliphatischen Ammoniumverbindungen neigen dagegen sehr dazu, sich beim Aufbewahren an der Luft zu zersetzen, indem an den Krystallen weiße Stellen auftreten und die Präparate dann schnell unter Entwicklung von Geruch nach Chlor vollkommen weiß werden. Diese Zersetzung tritt unter Umständen so schnell ein, daß einzelne Chlorosalze überhaupt nicht, andere nur unter großen Schwierigkeiten zur Analyse gebracht werden konnten.

Alle bisher auf diesem Gebiete tätig gewesenen Forscher haben schon darüber berichtet, daß die Verbindungen, die das komplexe Anion $[PbCl_6]''$ enthalten, durch Wasser in zweierlei Art und Weise zerlegt werden: In wenig Wasser lösen sich die Komplexverbindungen ziemlich schwer mit gelber Farbe auf, und diese Lösungen zersetzen sich bei gewöhnlicher Temperatur langsam, in der Wärme schnell unter Bildung von

[1]) Die krystallographische Untersuchung wurde von M. Wißmüller im minerealogisch-geologischen Institut der Technischen Hochschule Stuttgart ausgeführt. Herr Professor Dr. A. Sauer war wiederum so freundlich, uns mit Rat und Tat zur Seite zu stehen, wofür ihm auch an dieser Stelle aufrichtiger Dank ausgesprochen sei.

unterchloriger Säure, Entwicklung von Chlor und Abscheidung von Plumbochlorid. Beim Übergießen mit viel Wasser dagegen erhält man klare, tiefbraune Lösungen, aus denen sich langsam ein Niederschlag von Bleidioxyd abscheidet. A. Gutbier und E. Sauer konnten einwandsfrei nachweisen, daß es sich bei diesen klaren, tiefbraunen Lösungen um kolloides Bleioxyd handelt, das infolge Hydrolyse nach der Gleichung:

$$[PbCl_6]'' + 4H_2O \longrightarrow Pb(OH)_4 + 4H^{\cdot} + 4Cl'$$

gebildet wird. Es ist natürlich zwecklos ergründen zu wollen, ob in der kolloiden Lösung wirklich die Verbindung $Pb(OH)_4$ oder etwa ein wasserärmeres Hydroxyd, wie H_2PbO_3, enthalten ist, denn eine Entscheidung darüber läßt sich nicht treffen.

Dieses Verhalten gegen Wasser wurde bei allen im experimentellen Teile beschriebenen Verbindungen beobachtet, mit Ausnahme des Kaliumsalzes, das, wie oben schon kurz erwähnt wurde, nur im frisch bereiteten Zustande eine derartige Hydrolyse erlitt.

Von sonstigen Reaktionen, die wir hauptsächlich mit dem so beständigen Ammoniumsalz angestellt haben, möchten wir nur noch ganz kurz die folgenden erwähnen.

Wasserstoffperoxyd wirkt unter ziemlich heftiger Gasentwicklung sofort reduzierend ein, indem Plumbochlorid abgeschieden wird; ein Geruch nach Chlor war nicht zu bemerken. — Konzentriertes Ammoniak bildet einen hellbraunen, verdünntes Ammoniak einen fast schwarzen Niederschlag, der Bleidioxyd enthält. Gleichzeitig ist eine, wenn auch nicht sehr energische Gasentwicklung zu beobachten. — Betreffs des Verhaltens von Schwefelsäure und von Alkohol wurden die Angaben von H. Friedrich und von Alex. Classen und B. Zahorski bestätigt.

Experimenteller Teil.

Das zu den Versuchen benötigte Wasserstoffplumbechlorid, H_2PbCl_6, wurde elektrochemisch nach der in unserem Praktikum üblichen, von Erich Müller[1]) angegebenen Vorschrift hergestellt. Die Lösungen halten sich, wenn man sie in

---

[1]) „Elektrochemisches Praktikum“ (Dresden, 1913), S. 168.

verschlossenen Gefäßen und im Dunkeln aufbewahrt, verhältnismäßig lange, während sie sonst unter Verlust von Chlor und unter Abscheidung von weißem, krystallisierten Plumbochlorid, $PbCl_2$, langsam der Zersetzung unterliegen. — Die übrigen Präparate waren von C. A. F. Kahlbaum-Berlin bezogen.

Die Analysen[1]) wurden schließlich so ausgeführt, daß man den Bleigehalt der lufttrockenen Substanzen in Form von Bleisulfat ermittelte. Hierzu ist kurz folgendes zu bemerken: Das Ammoniumsalz konnte leicht mit verdünnter Schwefelsäure abgeraucht werden, während man die übrigen Alkalisalze zunächst durch Wasser zersetzen mußte; nachdem durch verdünnte Salzsäure wieder klare Lösung erzielt und das Chlor durch Kochen entfernt worden war, fällte man mit Schwefelwasserstoff und verwandelte das Schwefelblei nach bekannten Methoden in Bleisulfat. Die organischen Ammoniumsalze konnten durch sehr vorsichtiges Abrauchen mit Salpeter–Schwefelsäure ebenfalls in dieser Weise analysiert werden.

1. Ammoniumhexachloroplumbeat, $(NH_4)_2PbCl_6$.

Krystallisiert beim Vermischen der Komponenten sofort aus und stellt ein hellgelbes, an der Luft recht beständiges, krystallinisches Pulver dar, das beim Erwärmen auf etwa 100° intensiv orangerot wird und beim Abkühlen wieder seine ursprüngliche hellgelbe Farbe annimmt.

0,4025 g gaben 0,2700 g $PbSO_4$.

Berechnet für $N_2H_8PbCl_6$:		Gefunden:
Pb	45,43	45,82 %.

Gute Krystallisationen sind nicht leicht zu erhalten, da die Verbindung infolge ihrer verhältnismäßig großen Schwerlöslichkeit sehr schnell ausfällt. Immerhin konnten an einer großen Zahl von Präparaten sehr deutlich reguläre Oktaederchen wahrgenommen werden.

2. Kaliumhexachloroplumbeat, K_2PbCl_6.

Es wurde oben schon erwähnt, daß wir beim Vermischen der Bestandteile ein Präparat von anderen Eigenschaften erhielten, als s. Z. K. Elbs und R. Nübling.

[1]) Eine genaue Beschreibung aller analytischen Methoden, die wir ausprobiert haben, findet sich in der Dissertation von M. Wißmüller (Erlangen, 1913).

Die Präparate, die uns zur Untersuchung vorlagen, waren lebhaft orangerot. Es war zwar beim Aufbewahren an der Luft bedeutend leichter zersetzlich als das Ammoniumsalz, denn es wies nach längerem Lagern an der Luft weiße Stellen auf. Die Zersetzung konnte aber verhütet werden, wenn man das Produkt gleich nach seiner Trocknung in gut verschlossene Gläschen einfüllte.

0,5085 g gaben 0,3072 g $PbSO_4$.

Berechnet für K_2PbCl_6:		Gefunden:
Pb	41,58	41,27 %.

Auffallend war der Befund der krystallographischen Untersuchung. Die Präparate sind nämlich mit den anderen, regulär krystallisierenden Alkalisalzen nicht isomorph, sondern bestehen aus sehr gut ausgebildeten, wenn auch nicht sehr großen, regelmäßig begrenzten Durchwachsungszwillingen, die meist aus zwei oder drei Einzelindividuen zusammengesetzt sind und wahrscheinlich dem monoklinen System angehören. Die beiden Individuen sind unter einem Winkel von 45° zum Zwilling gewachsen und löschen in symmetrischer Stellung zum Fadenkreuz beide zu gleicher Zeit aus. Die verhältnismäßig selten ausgebildeten, nicht aus Zwillingen bestehenden Krystalle weisen sehr deutlichen Pleochorismus von Blaßgelb nach intensiv Orangerot auf.

Auffallend war ferner das Verhalten dieser Präparate gegen Wasser und Ammoniak. Saugte man den frisch gefällten Niederschlag ab und trug ihn sogleich, noch bevor er vollkommen trocken geworden war, in viel Wasser ein, so wurde die Bildung von kolloidem Bleidioxyd beobachtet. Sobald die Präparate aber lufttrocken geworden waren, wurden sie von Wasser bei gewöhnlicher Temperatur langsam, in der Wärme schnell zu gelben Flüssigkeiten aufgenommen, die schwach nach Chlor rochen. Eine Abscheidung von Bleidioxyd konnte aber weder durch Wasser noch durch Ammoniak bewirkt werden.

3. Rubidiumhexachloroplumbeat, Rb_2PbCl_6,

wird sogleich als zitronengelber, äußerst feinkrystallinischer Niederschlag ausgefällt.

0,3003 g gaben 0,1560 g $PbSO_4$.

Berechnet für Rb_2PbCl_6:		Gefunden:
Pb	35,05	35,48 %.

Die regulären Krystalle sind häufig zu dendritenähnlichen Formen aneinandergereiht, doch treten vereinzelt auch deutlich oktaedrische Formen auf.

4. Caesiumhexachloroplumbeat, Cs_2PbCl_6.

Scheidet sich augenblicklich als hell schokoladenbrauner Niederschlag aus und stellt getrocknet ein sehr feines Krystallmehl dar.

0,4749 g gaben 0,2085 g $PbSO_4$.

Berechnet für Cs_2PbCl_6:		Gefunden:
Pb	30,21	29,99 %.

Man erkennt unter dem Mikroskope nur wenig deutlich begrenzte Krystalle. Sie sind regulär und häufig zu dendritenähnlichen Formen verwachsen.

5. Methylammoniumhexachloroplumbeat, $[CH_3 . NH_3]_2PbCl_6$.

Das Reaktionsgemisch sondert nach einiger Zeit, schneller beim Schütteln schmutzig gelbe Blättchen ab, die sich beim Lagern an der Luft ziemlich leicht zersetzen.

0,3423 g gaben 0,2164 g $PbSO_4$.

Berechnet für $C_2H_{12}N_2PbCl_6$:		Gefunden:
Pb	42,79	43,18 %.

Die Krystalle sind ganz unregelmäßig zackig begrenzt und von schlieriger Oberflächenbeschaffenheit. Da keine Doppelbrechung wahrzunehmen ist, sind sie möglicherweise regulär.

6. Dimethylammoniumhexachoroplumbeat, $[(CH_3)_2 . NH_2]_2PbCl_6$.

Fällt erst aus stärker konzentrierten Lösungen der Bestandteile sogleich aus, wobei übrigens die Krystallisation durch Überleiten von Chlor über das Reaktionsgemisch noch beschleunigt werden kann, und stellt hellgelbe, feine Nädelchen dar.

0,2342 g gaben 0,1400 g $PbSO_4$.

Berechnet für $C_4H_{16}N_2PbCl_6$:		Gefunden:
Pb	40,45	40,83 %.

Man beobachtet lange, scharf begrenzte Prismen mit schwacher Doppelbrechung und gerader Auslöschung. Die Krystalle sind meist durch die Basis, vereinzelt auch durch Pyramiden begrenzt und gehören wohl dem tetragonalen oder dem rhombischen System an.

7. Trimethylammoniumhexachloroplumbeat, $[(CH_3)_3 . NH]_2PbCl_6$.

Krystallisiert nur aus stark konzentrierten Reaktionsgemischen sogleich aus, wobei auch hier gleichzeitige Einwirkung von Chlorgas empfehlenswert ist. Erhalten werden kleine, hellgelbe Krystalle.

0,2098 g gaben 0,1162 g $PbSO_4$.

Berechnet für $C_6H_{20}N_2PbCl_6$:	Gefunden:
Pb 38,35	37,92 %.

Die Präparate weisen oktaedrische Formen auf und gehören dem regulären System an.

8. Tetramethylammoniumhexachloroplumbeat, $[(CH_3)_4 . N]_2PbCl_6$.

Wird unter normalen Konzentrationsverhältnissen augenblicklich, und zwar in Gestalt eines hellgelben, äußerst fein krystallinischen Niederschlages abgeschieden. Das Präparat ist in Salzsäure sehr schwer löslich.

0,3302 g gaben 0,1752 g $PbSO_4$.

Berechnet für $C_8H_{24}N_2PbCl_6$:	Gefunden:
Pb 36,45	36,24 %.

9. Äthylammoniumhexachloroplumbeat, $[C_2H_5 . NH_3]_2PbCl_6$.

Scheidet sich nach kurzer Zeit aus und erscheint in Form von sehr dünnen, zitronengelben, glänzenden Blättchen, die sich beim Aufbewahren an der Luft bald zersetzen.

0,1822 g gaben 0,0793 g $PbSO_4$.

Berechnet für $C_4H_{16}N_2PbCl_6$:	Gefunden:
Pb 40,45	40,97 %.

Die Krystalle bestehen aus unregelmäßig begrenzten, zackigen Gebilden, weisen schlierige Oberflächenbeschaffenheit auf und lassen keine Doppelbrechung erkennen.

10. Diäthylammoniumhexachloroplumbeat, $[(C_2H_5)_2 . NH_2]_2PbCl_6$.

Bildet sich sogleich in Gestalt zitronengelber, feiner Kryställchen, die ein Konglomerat von Plättchen und Nädelchen darstellen.

0,1206 g gaben 0,0646 g $PbSO_4$.

Berechnet für $C_8H_{24}N_2PbCl_6$:		Gefunden:
Pb	36,45	36,59 %.

Man beobachtet gerade Prismen mit meist pyramidaler Begrenzung und äußerst starker Doppelbrechung, sowie sehr lebhaften Interferenzfarben. Sie löschen schief zu den Prismenkanten aus. Häufig findet man, daß zahlreiche Einzelindividuen schräg miteinander, und zwar parallel mit den Prismenkanten verwachsen sind.

11. Triäthylammoniumhexachloroplumbeat, $[(C_2H_5)_3 . NH]_2PbCl_6$.

Ist ziemlich schwer zur Krystallisation zu bringen und braucht auch aus sehr hoch konzentrierten Lösungen der Bestandteile ungefähr 24 Stunden zur Abscheidung. Erhalten wurden intensiv gelbe, sehr große Krystalle.

0,1025 g gaben 0,0494 g $PbSO_4$.

Berechnet für $C_{12}H_{32}N_2PbCl_6$:		Gefunden:
Pb	33,18	32,92 %.

Monokline, wohl ausgebildete Tafeln mit meist schiefer, auf einigen Flächen auch gerader Auslöschung.

12. Tetraäthylammoniumhexachloroplumbeat, $[(C_2H_5)_4 . N]_2PbCl_6$.

Krystallisiert schnell als äußerst feinpulveriger, gelber Niederschlag aus.

0,0876 g gaben 0,0389 g $PbSO_4$.

Berechnet für $C_{16}H_{40}N_2PbCl_6$:		Gefunden:
Pb	30,45	30,33 %.

Auch bei stärkster Vergrößerung erkennt man nichts anderes, als verfilzte, nur schwach doppelbrechende, undefinierbare Kryställchen.

13. n-Propylammoniumhexachloroplumbeat, $[C_3H_7 . NH_3]_2PbCl_6$.

Diese Anlagerungsverbindung scheidet sich sogleich in Form eines hellgelben, krystallinischen Niederschlages aus.

0,2208 g gaben 0,1256 g $PbSO_4$.

Berechnet für $C_6H_{20}N_2PbCl_6$:		Gefunden:
Pb	38,35	38,85 %.

Die Krystalle stellen kurze, gedrungene Prismen mit spitzer Begrenzung, schwacher Doppelbrechung und gerader Auslöschung dar. Es konnte nicht entschieden werden, ob sie tetragonal oder rhombisch sind.

14. i-Propylammoniumhexachloroplumbeat, $[C_3H_7 . NH_3]_2PbCl_6$.

Krystallisiert ebenfalls augenblicklich in hellgelben, sehr feinen Kryställchen. Das Produkt ist so leicht zersetzlich, daß es sich schon, bevor es noch trocken ist, nach ganz kurzer Zeit mit weißen Kryställchen von Plumbochlorid bedeckt. Es konnte infolgedessen nicht analysiert werden.

15. Dipropylammoniumhexachloroplumbeat, $[(C_3H_7)_2 . NH_2]_2PbCl_6$.

Wird erst nach etwa 12 stündigem Stehen des Reaktionsgemisches in hellgelben Krystallen abgeschieden. Die Präparate sind meist mit Dipropylammoniumchlorid verunreinigt, und nur eins lieferte einigermaßen stimmende Analysenzahlen.

0,1732 g gaben 0,0819 g $PbSO_4$.

Berechnet für $C_{12}H_{32}N_2PbCl_6$:		Gefunden:
Pb	33,18	32,29 %.

Die Krystalle sind verhältnismäßig gut ausgebildet. Man beobachtet lange, dünne Prismen mit basischer Begrenzung, starker Doppelbrechung, lebhaften Interferenzfarben und einer Auslöschungsschiefe von 28°. Sie gehören offenbar dem monoklinen Systeme an. Vereinzelt kommen auch recht gut ausgebildete Verwachsungszwillinge vor.

16. Tripropylammoniumhexachloroplumbeat, $[(C_3H_7)_3 . NH]_2PbCl_6$.

Fällt ziemlich schnell und in reichlicher Menge aus und stellt ein Netzwerk sehr feiner Nädelchen von orangegelber Farbe dar.

0,1109 g gaben 0,0473 g $PbSO_4$.

Berechnet für $C_{18}H_{44}N_2PbCl_6$:		Gefunden:
Pb	29,25	29,13 %.

Man beobachtet lange, deutlich rhombische Prismen mit basischer pyramidaler Begrenzung, hohen Interferenzfarben und gerader Auslöschung.

17. n-Butylammoniumhexachloroplumbeat, $[C_4H_9 . NH_3]_2PbCl_6$.

Scheidet sich schnell in Form eines äußerst feinen, krystallinischen Pulvers aus, das durch leuchtend gelbe Farbe und verhältnismäßig große Schwerlöslichkeit in Salzsäure ausgezeichnet ist.

0,0917 g gaben 0,0484 g $PbSO_4$.

Berechnet für $C_8H_{24}N_2PbCl_6$:		Gefunden:
Pb	36,45	36,05 %.

In dem verfilzten, stark doppelbrechenden Präparat sind vereinzelt gedrungene Prismen mit gerader Auslöschung zu bemerken.

18. i-Butylammoniumhexachloroplumbeat, $[C_4H_9 . NH_3]_2PbCl_6$.

Krystallisiert ebenfalls sogleich in Form eines feinen, hellgelben Pulvers aus, ist aber so unbeständig, daß es nicht getrocknet und daher auch nicht analysiert werden kann.

19. Di-i-Butylammoniumhexachloroplumbeat, $[(C_4H_9)_2 . NH_2]_2PbCl_6$.

Wird aus den stark konzentrierten Lösungen der Bestandteile als äußerst feines, krystallographisch undefinierbares, gelbes Pulver gefällt und zersetzt sich ziemlich schnell.

0,1080 g gaben 0,0474 g $PbSO_4$.

Berechnet für $C_{16}H_{40}N_2PbCl_6$:		Gefunden:
Pb	30,45	29,97 %.

20. Tri-i-Butylammoniumhexachloroplumbeat, $[(C_4H_9)_3 . NH]_2PbCl_6$.

Ist nur unter den größten Schwierigkeiten rein zu erhalten. Das Analysenpräparat bestand aus leuchtend gelben, winzig

kleinen, fein verfilzten Nädelchen. Es war nach 3 Tagen vollständig zersetzt.

0,1602 g gaben 0,0597 g $PbSO_4$.

Berechnet für $C_{24}H_{56}N_2PbCl_6$:		Gefunden:
Pb	26,14	25,45 %.

21. Allylammoniumhexachloroplumbeat, $[C_3H_5 . NH_3]_2PbCl_6$.

Krystallisiert aus dem Gemische der Komponenten erst nach halbstündigem Einleiten von Chlor in Gestalt langer gelber Nadeln aus, die sich aber schon während des Filtrierens wieder zersetzten, so daß an eine Analyse nicht gedacht werden konnte.

22. i-Amylammoniumhexachloroplumbeat, $[C_5H_{11} . NH_3]_2PbCl_6$.

Auch die Reindarstellung dieser Anlagerungsverbindung bereitet sehr große Schwierigkeiten. Nach zahlreichen Mißerfolgen, die durch die überaus große Zersetzlichkeit der Verbindung bedingt waren, wurde einmal ein aus sehr feinen verfilzten gelben Nädelchen bestehendes Präparat erhalten, das wenigstens analysiert werden konnte. Nach 36 Stunden war aber auch dieses Produkt vollkommen zersetzt.

0,0986 g gaben 0,0495 g $PbSO_4$.

Berechnet für $C_{10}H_{28}N_2PbCl_6$:		Gefunden:
Pb	34,74	34,29 %.

23. Di-i-Amylammoniumhexachloroplumbeat, $[(C_5H_{11})_2 . NH_2]_2PbCl_6$.

Erscheint allmählich als feinpulveriger, gelber Niederschlag und zersetzt sich bei längerem Liegen an der Luft.

0,1060 g gaben 0,0431 g $PbSO_4$.

Berechnet für $C_{20}H_{48}N_2PbCl_6$:		Gefunden:
Pb	28,13	27,77 %.

Bei der mikroskopischen Untersuchung sind neben winzigen, meist wenig gut ausgebildeten Formen vereinzelt oktaedrische Kryställchen zu bemerken, die sich als regulär erweisen.

24. Tri-i-Amylammoniumhexachloroplumbeat, $[(C_5H_{11})_3 . NH]_2PbCl_6$.

Zeigt Neigung, als Öl auszufallen, ist aber durch Reiben sogleich krystallisiert zu erhalten und bildet weingelbe, undefinierbare Kryställchen.

0,2015 g gaben 0,0703 g $PbSO_4$.

Berechnet für $C_{30}H_{68}N_2PbCl_6$:		Gefunden:
Pb	23,63	23,83 %.

25. Äthylendiammoniumhexachloroplumbeat, $[C_2H_4(NH_3)_2]PbCl_6$.

Fällt sogleich beim Vermischen der gelösten Bestandteile als gelbes, krystallographisch undefinierbares Krystallmehl aus und zersetzt sich schnell.

0,0853 g gaben 0,0528 g $PbSO_4$.

Berechnet für $C_2H_{10}N_2PbCl_6$:		Gefunden:
Pb	42,97	42,28 %.

26. Propylendiammoniumhexachloroplumbeat, $[C_3H_6 . (NH_3)_2]PbCl_6$.

Wird ebenfalls sogleich als sehr undeutliches, gelbes Krystallpulver abgeschieden und ist so leicht zersetzlich, daß man ein analysenreines Präparat nur zufällig erhält.

0,1009 g gaben 0,0606 g $PbSO_4$:

Berechnet für $C_3H_{12}N_2PbCl_6$:		Gefunden:
Pb	41,76	41,02 %.

27. Pyridiniumhexachloroplumbeat, $[C_5H_5 . NH]_2PbCl_6$.

Scheidet sich aus konzentrierten Lösungen als hellgelbes, undeutliches Krystallpulver, aus weniger konzentrierten Lösungen in Form zitronengelber Nadeln aus.

0,1768 g gaben 0,0919 g $PbSO_4$.

Berechnet für $C_{10}H_{12}N_2PbCl_6$:		Gefunden:
Pb	35,71	35,50 %.

Die Krystalle stellen Prismen dar, sind meist abgeplattet und höchstwahrscheinlich triklin.

28. α-Picoliniumhexachloroplumbeat, $[C_5H_4 . CH_3 . NH]_2PbCl_6$.

Krystallisiert nach und nach in Form hellgelber Nädelchen und Spieße aus.

0,1498 g gaben 0,0741 g $PaSO_4$.

Berechnet für $C_{12}H_{16}N_2PbCl_6$:		Gefunden:
Pb	34,06	33,79 %.

Die Krystalle haben ein zackiges Aussehen, weil sie oft in großer Anzahl parallel miteinander verwachsen sind, so daß ährenförmige Gebilde entstehen. Die einzelnen Kryställchen löschen gerade aus und sind rhombisch.

29. β-Picoliniumhexachloroplumbeat, $[C_5H_4 . CH_3 . NH]_2PbCl_6$.

Fällt ziemlich schnell in hellgelben, derben Krystallen aus.

0,0558 g gaben 0,0278 g $PbSO_4$.

Berechnet für $C_{12}H_{16}N_2PbCl_6$:		Gefunden:
Pb	34,06	34,08 %.

Man erkennt gut begrenzte, durch Domen abgeschlossene, rhombische Prismen von gerader Auslöschung.

30. Lutidiniumhexachloroplumbeat, $[C_5H_3 . (CH_3)_2 . NH]_2PbCl_6$.[1])

Wird ziemlich schnell in Gestalt hellgelber, nicht sehr großer, aber gut ausgebildeter Krystalle abgeschieden.

0,1288 g gaben 0,0610 g $PbSO_4$.

Berechnet für $C_{14}H_{20}N_2PbCl_6$:		Gefunden:
Pb	32,56	32,35 %.

Das Präparat bestand aus gerade auslöschenden, rhombischen, domatisch begrenzten Prismen, die starke Doppelbrechung und lebhafte Interferenzfarben aufwiesen.

31. Kollidiniumhexachloroplumbeat, $[C_5H_2 . (CH_3)_3 . NH]_2PbCl_6$.[2])

Krystallisiert augenblicklich in intensiv gelben Krystallen aus.

0,0788 g gaben 0,0356 g $PbSO_4$.

Berechnet für $C_{16}H_{24}N_2PbCl_6$:		Gefunden:
Pb	31,19	30,86 %.

Man beobachtet rhombische, stark doppelbrechende und gerade auslöschende Prismen, die mit den Krystallen der Luti-

---

[1]) Ausgangsmaterial: Lutidin käuflich.

[2]) Ausgangsmaterial: Kollidin aus Aldehyd.

diniumverbindung isomorph, vereinzelt aber durch die Basis, statt durch Domen begrenzt sind.

32. Chinoliniumhexachloroplumbeat, $[C_9H_7.NH]_2PbCl_6$.

Ist verhältnismäßig sehr schwer löslich und wird aus den Bestandteilen bei normaler Konzentration als hellgelbes Krystallpulver sogleich, aus weniger konzentrierten Lösungen nach und nach in dünnen und langen, zitronengelben Nadeln ausgeschieden, die viel zu wenig gut ausgebildet sind, als daß eine eingehende krystallographische Untersuchung irgendwelchen Erfolg gehabt hätte.

0,1520 g gaben 0,0661 g $PbSO_4$.

Berechnet für $C_{18}H_{16}N_2PbCl_6$:		Gefunden:
Pb	30,45	29,70 %.

33. i-Chinoliniumhexachloroplumbeat, $[C_9H_7.NH]_2PbCl_6$.

Verhält sich genau wie das vorhergehende Präparat. Nur sind sowohl das sich aus konzentrierten Lösungen abscheidende Krystallmehl, sowie die aus verdünnten Lösungen in langen Nadeln erhaltenen Krystallisationen etwas dunkler gelb.

0,1638 g gaben 0,0717 g $PbSO_4$.

Berechnet für $C_{18}H_{16}N_2PbCl_6$:		Gefunden:
Pb	30,45	29,89 %.

Stuttgart, im Juli 1914.

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

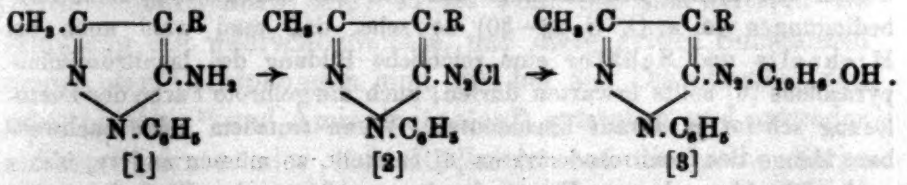
132. Über Diazo- und Azoverbindungen der Pyrazolreihe;

von

Ernst Mohr.

Theoretischer Teil.

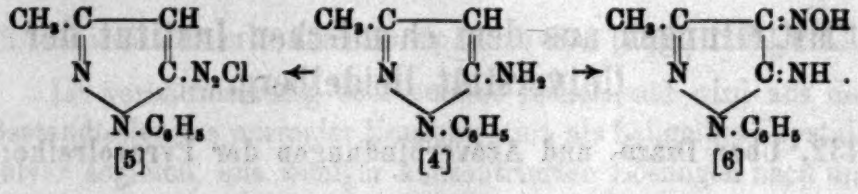
Im Anschluß an die Darstellung einiger 1-Phenyl-3-methyl-4-alkyl-5-aminopyrazole[1]) habe ich mit den Herren L. Kraft[2]), E. Marx[3]), G. Warnecke[3]), W. Schenke[3]), L. Schmidt[4]) und F. Meyer[5]) auch die Einwirkung der salpetrigen Säure auf diese Amine untersucht. Infolge Krankheit kann ich diese Arbeit leider nicht zu Ende führen. Der Anteil meiner Mitarbeiter an diesen Versuchen ergibt sich aus den Hinweisen im experimentellen Teil. Untersucht wurden Aminopyrazole von der Formel [1], und zwar war R = Methyl, Äthyl, Normalpropyl oder Benzyl. Diazotiert man diese Amine in kalter, überschüssiger, 0,33- bis 2,23 fach normaler Salzsäure mit Natriumnitritlösung in der üblichen Weise, so erhält man Diazolösungen, die mit alkalischer β-Naphtollösung in guter Ausbeute typische β-Naphtolazofarbstoffe [3] geben. Der Schluß liegt nahe, daß in der Diazolösung das Diazoniumchlorid [2] enthalten ist:



Sehr auffällig ist, daß das den hier verwendeten, in Stellung 4 alkylierten Aminopyrazolen [1] sehr ähnliche 1-Phenyl-3-methyl-5-aminopyrazol [4] durch salpetrige Säure in überschüssiger, 2,33 fach normaler Salzsäure nur zu 12% diazotiert wird [5], wie man durch darauffolgende Kuppelung mit β-Naphtol nach-

[1]) Dies. Journ. [2] **90**, 223 (1914).
[2]) Diss., Heidelberg 1902.
[3]) Diss., Heidelberg 1903.
[4]) Diss., Heidelberg 1904.
[5]) Diss., Heidelberg 1908.

weisen kann; der Rest geht in das 1-Phenyl-3-methyl-4-isonitroso-5-iminopyrazolon [6] über[1]):



Der hier sich verratende Einfluß des in Stellung 4 stehenden Alkyls bzw. Wasserstoffatoms ist bemerkenswert.[2])

Die oben erwähnten β-Naphtolfarbstoffe [3] sind hinsichtlich Farbe, Löslichkeit in Säuren und Alkalien usw. dem in Stellung 4 nicht alkylierten Farbstoffe[3]) recht ähnlich.

Bemerkenswert ist eine bisher noch nicht aufgeklärte Erscheinung bei der Diazotierung der Aminopyrazole [1]. Beim Zusatz des Nitrits zur Lösung des Amins in überschüssiger, kalter Salz- oder Schwefelsäure färbt sich die Lösung sofort citronengelb, manchmal sogar gelbrot, und im weiteren Verlauf der Diazotierung scheidet sich oft ein gelber, flockiger Niederschlag ab. Die Menge dieses Niederschlags scheint um so geringer zu sein, je größer Menge und Konzentration des Säureüberschusses ist. Die Lösung des 1-Phenyl-3-methyl-5-amino-

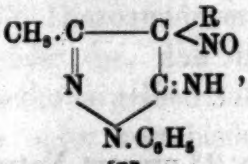
---

[1]) Dies. Journ. [2] 79, 28 (1909). Michaelis und Schäfer teilten kürzlich [Ann. Chem. 397, 126, 144 (1913)] mit, daß man in konzentriert salzsaurer Lösung das 1-Phenyl-3-methyl-5-aminopyrazol [4] völlig diazotieren könne. Ihre Vorschrift ähnelt jedoch hinsichtlich Konzentration und Menge der Salzsäure den von mir angegebenen Reaktionsbedingungen (a. a. O. S. 28—30) so sehr, daß man wohl auch bei Michaelis und Schäfer eine reichliche Bildung des Isonitrosoiminopyrazolons [6] sollte erwarten dürfen; auch die gelbrote Farbe der Diazolösung scheint ja darauf hinzudeuten. Wenn trotzdem keine nachweisbare Menge des Isonitrosoderivates [6] entsteht, so müssen andere, bisher noch nicht klar erkannte Umstände einen maßgebenden Einfluß auf den Reaktionsverlauf ausüben. Ganz ähnlich wie auf 1-Phenyl-3-methyl-5-aminopyrazol [4] scheint salpetrige Säure auf einige von O. Seidel [dies. Journ. [2] 58, 129 (1898)] untersuchte Pyrazolonimide bzw. Aminopyrazole einzuwirken: es entstehen nebeneinander immer je eine rote und eine gelbe Substanz. Die roten sind zweifellos 4-Isonitroso-5-iminopyrazolone (vgl. Formel [6]), die gelben trotz der Seidelschen Gegengründe vielleicht doch o-Amidoazofarbstoffe.

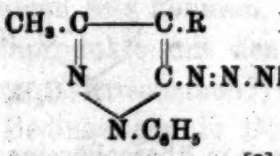
[2]) Dies. Journ. [2] 90, 225 (1914).

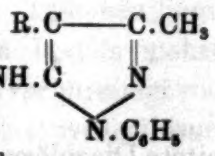
[3]) Dies. Journ. [2] 79, 28 (1909).

pyrazols [4] färbt sich unter denselben Bedingungen orangegelb, und zwar infolge der Bildung des Chlorhydrates des Isonitrosoiminopyrazolons [6].[1]) Ein Isonitrosoderivat kann aber aus einem in Stellung 4 alkylierten Aminopyrozol [1] gar nicht entstehen, und die Annahme der Bildung eines in salzsaurer Lösung citronengelben Nitrosoderivates von der Formel [7] ist sehr unwahrscheinlich.



[7]





[8]

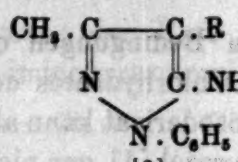
Etwas plausibler ist vielleicht die Vermutung, daß die Gelbfärbung der Lösung auf die Bildung geringer Mengen der Diazoamidoverbindung [8] zurückzuführen ist. Doch tritt die Gelbfärbung und Niederschlagsbildung auch bei Gegenwart überschüssiger Mineralsäuren ein, d. h. unter Bedingungen, wo salzsaures Anilin und Natriumnitrit kein Diazoamidobenzol oder nur minimale Spuren davon liefern. Die sichere Entscheidung dieser Frage wurde dadurch sehr erschwert, daß die Darstellung der Diazoamidopyrazole aus Diazopyrazollösungen und Aminopyrazolen auf unerwartete Schwierigkeiten stieß (s. S. 513). Da beim vorsichtigen Ansäuern der alkalischen Isodiazotatlösungen (s. u.) vorübergehend gelbe Fällungen auftreten, die vielleicht identisch mit den bei der Diazotierung der Aminopyrazole entstehenden sind, so ist wohl bis auf weiteres die Vermutung die wahrscheinlichste, daß diese gelben Substanzen Analoga der Verbindungen sind, die bei der Diazotierung von Aminothiazolen[2]) und Aminoindazolen[3]) entstehen und entweder als Diazolhydrate oder (mit Rücksicht auf die gelbe Farbe vielleicht zutreffender) als Nitrosamine bezeichnet werden. Neben der Nitrosaminformel [9] dürfte aber wohl auch die der Nitrosoimine [10] in Betracht zu ziehen sein.

---

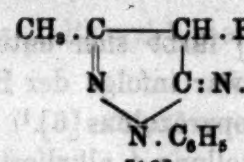
[1]) Dies. Journ. [2] 79, 28, 30, 32 (1909).

[2]) Hantzsch, Ber. 23, 1476 (1890); Wohmann, Ann. Chem. 259, 277 (1890); Schatzmann, Ann. Chem. 261, 1 (1891); Näf, Ann. Chem. 265, 108 (1891).

[3]) Bamberger, Ann. Chem. 305, 289 (1899).

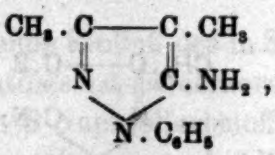


[9]



[10]

Gießt man eine saure, kalte, aus 1-Phenyl-3,4-dimethyl-5-aminopyrazol,

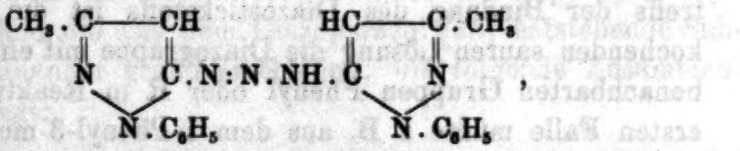


bereitete Diazolösung in überschüssige, kalte, 23-prozent. Natronlauge, so entsteht unter geringer Stickstoffentwicklung eine braune Lösung, die mit alkalischer β-Naphtollösung gar nicht, oder nur äußerst langsam kuppelt. Säuert man diese nicht kuppelnde, alkalische Lösung unter guter Kühlung an, so entsteht zunächst ein gelber Niederschlag, der sich bei weiterem Säurezusatz mit gelber Farbe löst. Diese gelbe, saure Lösung kuppelt mit alkalischer β-Naphtollösung leicht und schnell. Übereinstimmend mit anderen heterocyklischen Diazoverbindungen geht also das hier besprochene Diazopyrazol in alkalischer Lösung schnell und leicht in das Isodiazotat über und gewinnt beim Ansäuern sein Kuppelungsvermögen wieder zurück. Bemerkenswert ist, daß die so regenerierte, saure, kuppelnde Lösung gelb gefärbt ist, genau wie eine aus dem Amin und Nitrit frisch bereitete Diazopyrazollösung. Wie bereits erwähnt, liegt die Vermutung nahe, daß der beim Ansäuern der Isodiazotatlösung vorübergehend entstehende gelbe Niederschlag identisch mit dem bei der Diazotierung beobachteten ist. Die experimentelle Bearbeitung der aus dieser Vermutung sich ergebenden Konsequenzen konnten leider nicht mehr in Angriff genommen werden.

Die Umlagerung des 1-Phenyl-3-methyl-4-benzyl-5-diazopyrazols mittels Alkali in das entsprechende Isodiazotat und die Rückverwandlung des letzteren in das erstere verläuft im wesentlichen offenbar in derselben Weise, wie bei den soeben beschriebenen Substanzen, bei denen in Stellung 4 statt Benzyl Methyl steht. Die Erscheinungen werden aber dadurch kompliziert, daß sich beim Eintragen der Diazolösung in die Alkali-

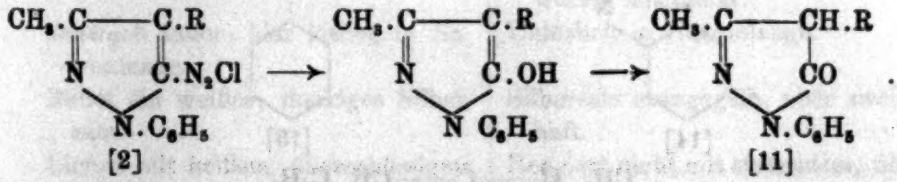
lauge ein reichlicher Niederschlag bildet, dessen Natur noch nicht aufgeklärt ist.

Die bereits erwähnte Darstellung der Diazoamidopyrazole [8] nach dem bekannten Verfahren, d. h. durch Vereinigung äquimolekularer Mengen einer sauren Diazopyrazollösung und einer Aminopyrazollösung und darauffolgenden Zusatz von Natriumacetat, lieferte zwar Produkte, die zufolge ihrer gelben Farbe wohl Diazoamidoverbindungen sein konnten. Indessen liegt die Gefahr vor, daß die Rohprodukte mit den bereits mehrfach erwähnten gelben Substanzen (Nitrosaminen?) verunreinigt waren, die unter verschiedenen Bedingungen in Diazopyrazollösungen entstehen können und wahrscheinlich keine Diazoamidoverbindungen sind. Die Reinigung der Rohprodukte durch Umkrystallisieren machte große Schwierigkeiten, die bisher noch nicht überwunden sind. Im Gegensatz zu diesen wenig erquicklichen Substanzen scheint das 1-Phenyl-3-methyl-5-diazoamidopyrazol[1]),



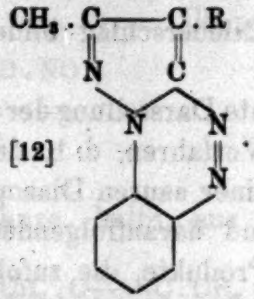
viel angenehmere Eigenschaften zu besitzen.

Ein recht überraschendes Resultat hatten die Versuche, durch Verkochen der sauren Diazopyrazollösungen zu Oxypyrazolen, d. h. zu den aus Phenylhydrazin und Monoalkylacetessigestern längst dargestellten 1-Phenyl-3-methyl-4-alkyl-5-pyrazolonen [11] zu gelangen:



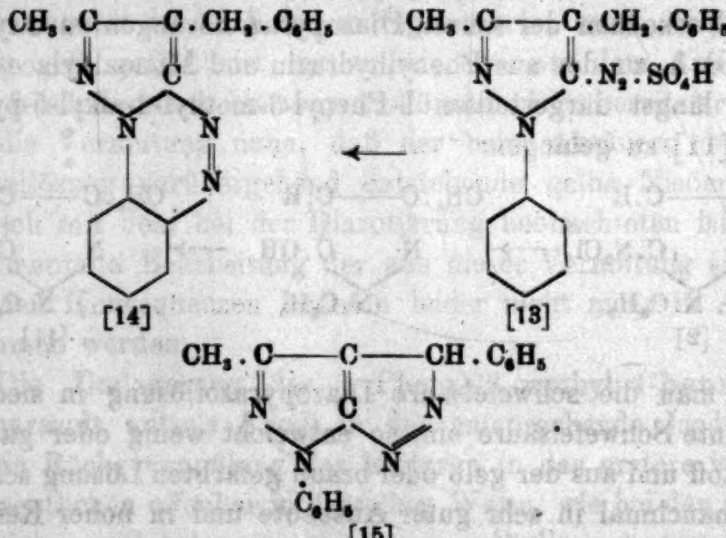
Trägt man die schwefelsaure Diazopyrazollösung in siedende, verdünnte Schwefelsäure ein, so entweicht wenig oder gar kein Stickstoff und aus der gelb oder braun gefärbten Lösung scheidet sich, manchmal in sehr guter Ausbeute und in hoher Reinheit, das Methyl-alkylpyrazobenzotriazin [12] aus.

[1]) Michaelis u. Schäfer, Ann. Chem. 397, 145 (1913).



[12]

Bei den von uns dargestellten Vertretern dieser Körperklasse ist R entweder Methyl, oder Äthyl oder Benzyl; ihre Konstitution ergibt sich aus folgender Überlegung. Die Analysen und die Molekulargewichtsbestimmungen stimmen einwandfrei mit den aus der Formel [12] berechneten Werten überein. Der Diazostickstoff verbleibt also im Molekül, und zwar in recht fester Bindung, denn die beiden Pyrazobenzotriazine [12], bei denen R Methyl oder Äthyl ist, sieden im Vakuum fast unzersetzt. Die einfachste und wahrscheinlichste Annahme betreffs der Bindung des Diazostickstoffs ist die, daß in der kochenden sauren Lösung die Diazogruppe mit einer der beiden benachbarten Gruppen Phenyl oder R in Reaktion tritt. Im ersten Falle müßte z. B. aus dem 1-Phenyl-3-methyl-4-benzyl-5-diazopyrazol [13] Methylbenzylpyrazobenzotriazin [14], im zweiten Falle ein Derivat [15] des Bipyrazols entstehen:

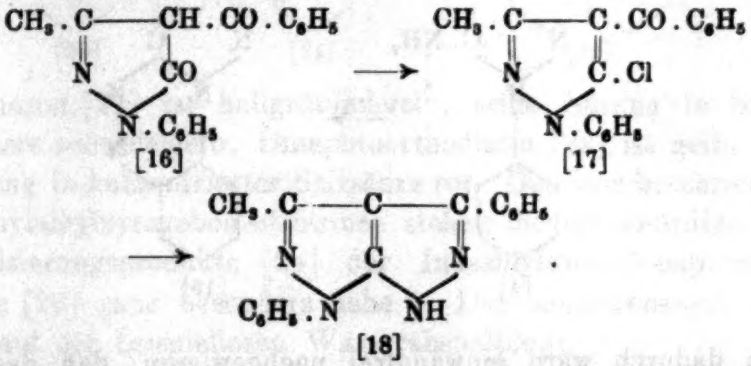


[14] [13]

[15]

Wäre die Formel [15] die richtige, so müßte das aus dem Diazopyrazol [13] entstehende Produkt mit dem bereits bekannten

Diphenylmethylbipyrazol [18] identisch sein oder ihm zum mindesten sehr nahe stehen. Die Konstitution des letzteren ergibt sich einwandfrei (abgesehen vielleicht von der einen Doppelbindung und der Stellung des vereinzelten Wasserstoffatoms im rechten Pyrazolkern) aus der durch die Formeln [16] bis [18] angedeuteten Synthese[1]):



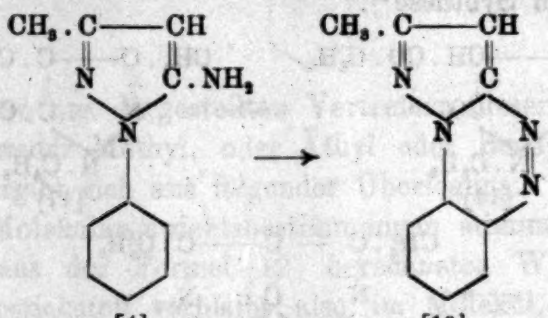
Nun sind aber das Michaelis-Bendersche Diphenylmethylbipyrazol und die aus dem Diazopyrazol [13] entstehende Substanz voneinander grundverschieden, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

Diphenylmethylbipyrazol	Methylbenzylpyrazobenzotriazin
Farblose, verfilzte Nädelchen vom Schmp. 232°.	Gelbe bis gelbbraune Prismen oder Tafeln vom Schmp. 128°—130°.
Sehr schwach basisch; löslich in konzentrierter Salzsäure, durch Wasser wieder ausfällbar.	Sehr schwach basisch; in konzentrierten Mineralsäuren löslich mit blutroter Farbe; durch Wasser wieder ausfällbar.
Schwach sauer, klar löslich in Natronlauge.	Unlöslich in Natronlauge.
Bildet ein weißes, flockiges Silbersalz.	Silbersalz orangegelb, aber zweifelhaft.
Liefert mit heißem, überschüssigem Essigsäureanhydrid ein Monoacetylderivat, weiße feine Nädelchen vom Schmp. 174°.	Reagiert nicht mit siedendem, überschüssigem Essigsäureanhydrid.

Dem aus dem Diazopyrazol [13] gewonnenen Produkt kommt also sicher nicht Formel [15] oder [18], sondern zweifellos eine

[1]) Michaelis u. Bender, Ber. 36, 523 (1903).

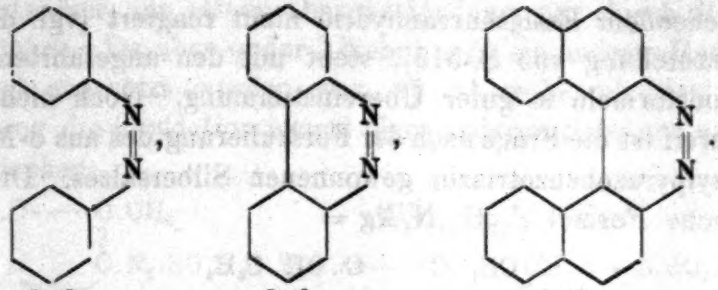
ganz andere, also die Formel eines Methylbenzylpyrazobenzotriazins [14], zu. Ein recht wertvolles Argument für die Pyrazobenzotriazinformel [14] und gegen die Bipyrazolformel [15] wäre die Darstellung des noch unbekannten 3-Methylpyrazobenzotriazins [19] aus 1-Phenyl-3-methyl-5-aminopyrazol [4]:



[4] [19]

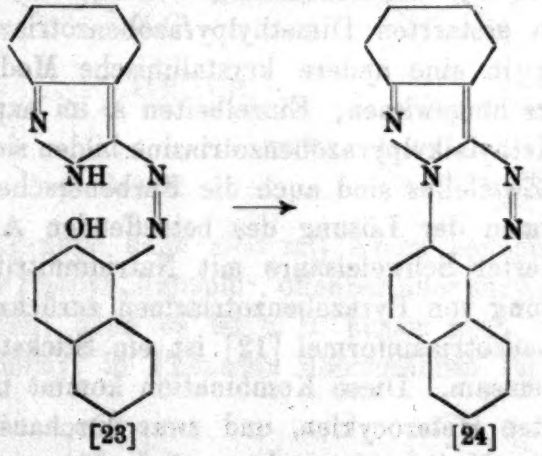
Denn dadurch wäre einwandfrei nachgewiesen, daß das am Kohlenstoffatom Nr. 4 stehende Alkyl bei der Bildung der drei obenerwähnten 3-Methyl-4-alkyl-pyrazobenzotriazine [12] ganz unbeteiligt an der Ringschließung ist; vgl. die Formeln [13], [14] und [15]. Leider verliefen die in dieser Richtung unternommenen Versuche ergebnislos, da das Amin [4] mit Natriumnitrit und Salzsäure bei unseren Versuchen, wie bereits erwähnt, nur zu einem recht kleinen Bruchteile diazotiert wurde; die Hauptmenge ging in das 1-Phenyl-3-methyl-4-isonitroso-5-iminopyrazolon [6] über. Die drei bisher dargestellten 3-Methyl-4-alkyl-pyrazobenzotriazine ([12]; R = CH_3, C_2H_5 oder $CH_2.C_6H_5$) zeigen in ihren Eigenschaften weitgehende Übereinstimmung; sie sind sehr beständig, intensiv gelb gefärbt, sehr schwach basisch und lösen sich in konzentrierten Mineralsäuren mit blutroter Farbe; die roten sauren Lösungen erleiden schon bei Wasserzusatz weitgehende Hydrolyse. Die schwach basischen Eigenschaften haben ihren Grund einerseits offenbar im Pyrazolring, andererseits wohl auch in der Azogruppe, denn auch Azobenzol[1]) [20], Phenazon[2]) [21] und 1,1-Dinaphto-2,2-orthodiazin[3]) [22] sind schwache Basen:

[1]) P. Jacobson u. F. Hönigsberger, Ber. 36, 4106—4109 (1904).
[2]) Täuber, Ber. 24, 3085 (1891).
[3]) Meisenheimer u. Witte, Ber. 36, 4156 (1904).



[20] [21] [22]

Phenazon [21] ist hellgrünlichgelb, seine Lösung in Säuren intensiv schwefelgelb, Dinaphtoorthodiazin [22] ist gelb, seine Lösung in konzentrierter Salzsäure rot. Den hier beschriebenen Methylalkylpyrazobenzotriazinen stehen die merkwürdigen Anhydrisierungsprodukte [24] der Indazolylazo-β-naphtolfarbstoffe [23] ganz besonders nahe.[1]) Der bemerkenswert glatte Verlauf der beispiellosen Wasserabspaltung:

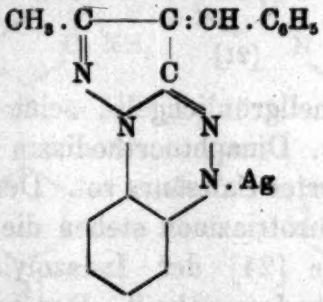


[23] [24]

darf vielleicht als ein Zeichen dafür aufgefaßt werden, daß für die Bildung des Pyrazotriazinkomplexes eine besonders große Tendenz vorhanden ist. Die Verbindung [24] ist eine sehr schwache Base, krystallisiert in goldgelben Nadeln, die bei 249° unzersetzt schmelzen, löst sich in konzentrierter Salz- oder Schwefelsäure mit fuchsinroter Farbe und fällt auf Wasserzusatz in gelben Flocken wieder aus. Ihr Dimethylderivat zeigt, abgesehen von der violetten Farbe der sauren Lösungen, ganz ähnliche Eigenschaften. Daß das 3-Methyl-4-benzylpyrazobenzotriazin [14] im Gegensatz zum Diphenylmethylbipyrazol [18]

[1]) Bamberger, Ber. 32, 1797 (1899).

mit siedendem Essigsäureanhydrid nicht reagiert (vgl. die Zusammenstellung von S. 515), steht mit den angeführten Konstitutionsformeln in guter Übereinstimmung. Noch nicht ganz spruchreif ist die Frage nach der Formulierung des aus 3-Methyl-4-benzylpyrazobenzotriazin gewonnenen Silbersalzes. Die provisorische Formel $C_{17}H_{13}N_4Ag$ =

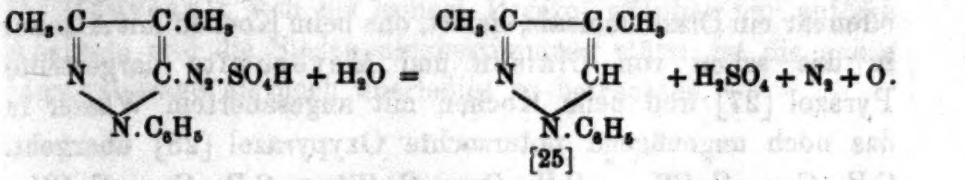


bedarf noch der Nachprüfung. Auf die etwas merkwürdigen Erscheinungen bei der Abkühlung des aus dem Schmelzfluß krystallinisch erstarrten Dimethylpyrazobenzotriazins (offenbar Umwandlung in eine andere krystallinische Modifikation) sei hier nur kurz hingewiesen; Einzelheiten s. im experimentellen Teil. Die Methylalkylpyrazobenzotriazine bilden sich sehr leicht und glatt. Zweifellos sind auch die Farbenerscheinungen, die beim Erwärmen der Lösung des betreffenden Aminopyrazols in konzentrierter Schwefelsäure mit Natriumnitrit[1]) auftreten, auf die Bildung von Pyrazobenzotriazinen zurückzuführen. In der Pyrazobenzotriazinformel [12] ist ein Stickstoffatom zwei Ringen gemeinsam. Diese Kombination kommt bei den allerverschiedensten Heterocyklen, und zwar durchaus nicht selten vor. Auf Einzelheiten einzugehen, würde hier zu weit führen. Irgend eine charakteristische Eigenschaft ist mit der Anwesenheit eines solchen Stickstoffatoms im Molekül anscheinend nicht verknüpft.

Bei der in etwas größerem Maßstabe durchgeführten Darstellung des 3,4-Dimethylpyrazobenzotriazins wurde eine geringe Menge eines süßlich riechenden, öligen Nebenproduktes isoliert, dessen Zusammensetzung sehr nahe mit der des 1-Phenyl-3,4-dimethylpyrazols [25] übereinstimmt; die sichere Identifizierung scheiterte an Substanzmangel. Phenyldimethylpyrazol [25]

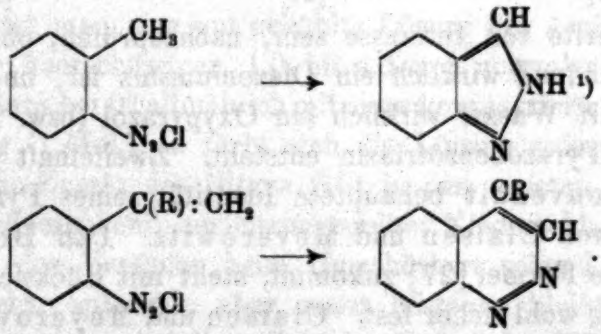
[1]) Dies Journ. [2] 90, 232, 243 (1914).

könnte hier aus seiner Diazoverbindung nur durch Reduktion entstehen. Da aber weder Alkohol noch ein anderes Reduktionsmittel zugesetzt worden war, so ist wohl mit der Pyrazolbildung die Oxydation irgend einer anderen Substanz verbunden zu denken:

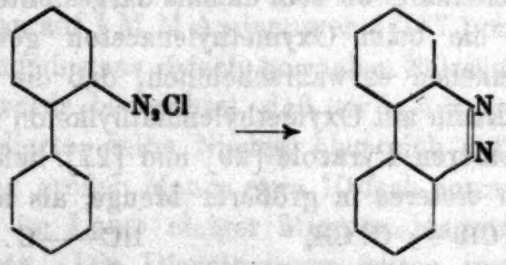


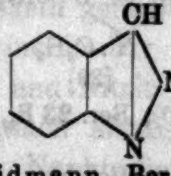
[25]

Die auf den ersten Blick vielleicht befremdlich erscheinende Ringschließung bei der Pyrazobenzotriazinbildung (Formel [13] und [14]) ist der Indazol- und Cinnolinringschließung[2]) recht ähnlich:



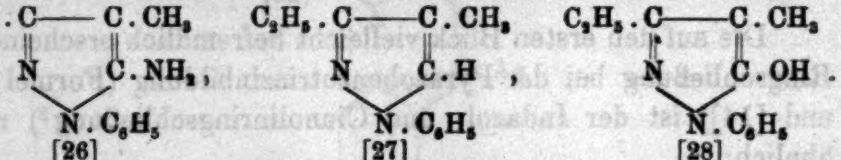
Die Diazogruppe kann also mit einem benachbarten Methyl, Vinyl oder Phenyl „kuppeln", offenbar aber nur unter bestimmten Bedingungen; denn es ist z. B. bisher noch nicht gelungen, o-Diazodiphenyl in Phenazon überzuführen (vgl. eine spätere Mitteilung):



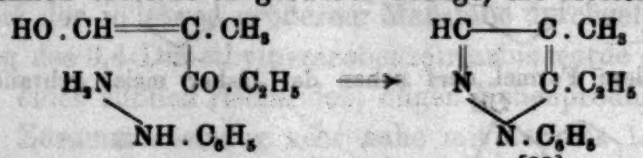
[1]) Diese Formel darf neben der bisher meist gebrauchten, tricyklischen  wohl als gleichberechtigt gelten.

[2]) Widmann, Ber. 17, 722 (1884); 42, 4216 (1909); Störmer u. Finke, Ber. 42, 3115 (1909); Störmer u. Gans, Ber. 45, 3104 (1912).

Zum Schluß noch einige Bemerkungen über einige Angaben von Bouveault[1]), die wir leider nicht mehr haben nachprüfen können. Dieser Autor gibt an, daß das aus Propionitril bereitete Aminopyrazol [26] bei der Diazotierung eine gelbe, chlorhaltige, kuppelungsfähige Diazoverbindung, also offenbar ein Diazoniumsalz, liefert, das beim Kochen mit Alkohol in das schon von Claisen und Meyerowitz dargestellte Pyrazol [27] und beim Kochen mit angesäuertem Wasser in das noch ungenügend untersuchte Oxypyrazol [28] übergeht.



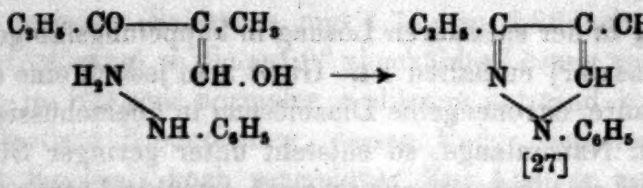
Es dürfte von Interesse sein, nachzuprüfen, ob die gelbe Diazoverbindung wirklich ein Diazoniumsalz ist, und ob beim Kochen mit Wasser wirklich ein Oxypyrazol (bzw. Pyrazolon) und kein Pyrazobenzotriazin entsteht. Zweifelhaft ist ferner die von Bouveault behauptete Identität seines Pyrazols [27] mit dem von Claisen und Meyerowitz. Daß Bouveaults Pyrazol die Formel [27] zukommt, steht mit Rücksicht auf die Darstellung wohl sicher fest. Claisen und Meyerowitz gaben aber in jener Abhandlung[2]), auf die sich Bouveault bezieht, ihrem Pyrazol gar nicht die von Bouveault ohne Angabe von Gründen benutzte Formel [27], sondern die Formel [29]. Wie mir aber Herr Prof. Claisen freundlichst mitteilt, ist es jetzt überhaupt zweifelhaft, ob sein damals dargestelltes Pyrazol einheitlich war; die beim Oxymethylenaceton gewonnenen Erfahrungen[3]) machen es wahrscheinlich, daß die Kondensation von Phenylhydrazin mit Oxymethylendiäthylketon nebeneinander die beiden isomeren Pyrazole [29] und [27] liefert, und zwar wahrscheinlich ersteres in größerer Menge, als letzteres:



[1]) Bouveault, Compt. rend. 111, 572 (1890); Ber. 23 R., 732 (1890); Bull. soc. chim. [3] 4, 647 (1890).

[2]) Claisen u. Meyerowitz, Ber. 22, 3273 (1889).

[3]) Claisen, Ann. Chem. 278, 264 (1894).



[27]

Da Bouveault sich bei seinem Pyrazol offenbar nur auf die Analysen und die Siedepunktsbestimmung stützt, ist die ganze Identitätsfrage als noch unerledigt zu betrachten.

Experimenteller Teil.

Diazotierung des 1-Phenyl-3,4-dimethyl-5-amino-pyrazols (Diss. Marx und F. Meyer).

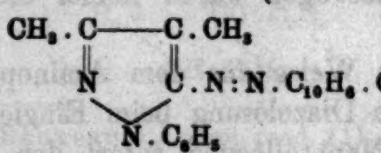
Versetzt man eine gut gekühlte Lösung des Aminopyrazols (1 Mol.) in überschüssiger, 1,0- bis 4,0-fach normaler Salz- oder Schwefelsäure bei 0° allmählich mit einer konzentrierten Natriumnitritlösung (1 Mol.), so färbt sich die Lösung sofort citronengelb. Beim Zusatz des Nitrits fällt in den meisten Fällen zunächst vorübergehend ein citronengelber Niederschlag aus, der zu Beginn des Versuchs beim Umschütteln schnell wieder in Lösung geht, späterhin aber meist bestehen bleibt. Mangel an Nitrit ist wahrscheinlich nicht der Grund der Bildung dieses gelben Niederschlages; denn in mehreren Fällen, wo er reichlich entstanden war, bläute die Lösung $^1/_4$—$^1/_2$ Stunde nach dem letzten Nitritzusatz Jodkaliumstärkepapier zwar nur schwach, aber doch noch deutlich. Zur Bereitung einer klaren Diazolösung muß man auf 1 M-M Aminopyrazol (187,1 mg) mindestens 8 ccm einer mindestens 4-fach normalen Salzsäure anwenden. Gelegentlich wurde beobachtet, daß der in der eiskalten Diazolösung suspendierte, gelbe Niederschlag sich auf Zusatz einer verhältnismäßig großen Menge etwa 10-fach normaler, eiskalter Schwefelsäure im Laufe einiger Minuten langsam, aber vollständig auflöste. Die Diazolösungen waren immer citronen- bis orangegelb gefärbt.

Da eine in der üblichen Weise aus dem Aminopyrazol, Salzsäure und Nitrit bereitete Diazolösung beim Eingießen in kalte, schwach alkalische β-Naphtollösung sofort den zu erwartenden Naphtolfarbstoff (s. d.) in guter Ausbeute liefert, darf man wohl annehmen, daß der größte Teil der Diazo-

verbindung in der salzsauren Lösung in kuppelungsfähiger Form (Diazoniumsalz?) enthalten ist. Gießt man jedoch eine eiskalte, schwach saure, citronengelbe Diazolösung in überschüssige, etwa 23-prozent. Natronlauge, so entsteht unter geringer Stickstoffentwicklung eine braune, nur schwach getrübte Lösung, die mit alkalischer β-Naphtollösung zunächst gar nicht kuppelt; nach einem Tag ist jedoch die naphtolhaltige Lösung rot und scheidet im Laufe der folgenden Tage eine geringe Menge des roten Farbstoffs ab. Das Kuppelungsvermögen ist also anscheinend nur geschwächt, nicht vollkommen vernichtet. Wird eine eiskalte Probe der braunen, stark alkalischen, nur sehr langsam kuppelnden Isodiazotatlösung tropfenweise mit Eisessig oder eiskalter, etwa 6-fach normaler Salzsäure versetzt, so scheidet sich ein gelber Niederschlag aus (vielleicht das Nitrosamin oder etwas ähnliches), der sich bei weiterem Säurezusatz mit gelber Farbe wieder auflöst. Gießt man eine solche regenerierte, citronengelbe Diazoniumlösung in gut gekühlte, alkalische β-Naphtollösung, so entstehen erhebliche Mengen des roten Azofarbstoffs; Schmelzpunkt einer so bereiteten Probe nach dem Umkrystallisieren aus 93-prozent. Alkohol: 189°.

Versetzt man die kalte Isodiazotatlösung schnell mit überschüssiger, konzentrierter Schwefelsäure, so daß die Lösung ins Sieden kommt, so schlägt die Farbe sofort in tiefblutrot um (Farbe des Sulfats des Dimethylpyrazobenzotriazins; s. S. 526). Macht man nun wieder alkalisch, so verschwindet die blutrote Farbe sofort unter Abscheidung eines citronengelben Niederschlags (Dimethylpyrazobenzotriazin), der sich in Äther leicht löst; Schmelzpunkt einer so isolierten und aus Ligroin umkrystallisierten Probe 138°—140° (das reine Dimethylpyrazobenzotriazin schmilzt bei 145°).

1-Phenyl-3,4-dimethylpyrazol-5-azo-β-naphtol (Diss. Marx),



$C_{21}H_{18}ON_4 = 342{,}2$.

Beim Eintragen der schwach getrübten, sauren, citronengelben Diazolösung (1 Mol.) (bereitet aus 0,93 g Base, 40 ccm

1,04-fach normaler Salzsäure und 1,74 ccm 2,88-fach molarer Natriumnitritlösung) in die auf 0° abgekühlte Lösung von 1 Mol. β-Naphtol in 100 ccm normaler Kalilauge entstand sofort ein roter, krümeliger Niederschlag, dessen Menge sich beim Aussalzen mit Kochsalz noch vermehrte. Zur Analyse wurde der Farbstoff aus etwa 90-prozent. Alkohol umkrystallisiert; Ausbeute an reinem Farbstoff 76% der theoretischen.

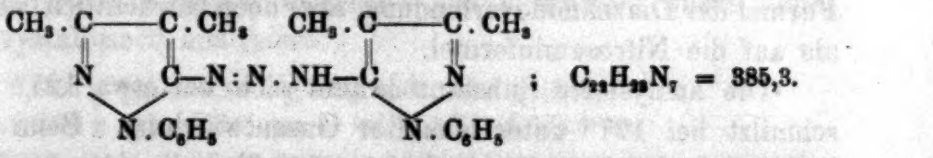
0,1411 g gaben 20,4 ccm N bei 18° und 758 mm.

0,1568 g gaben 0,4244 g CO_2 und 0,0762 g H_2O.

Gef.[1]) ($C_{21}H_{18}ON_4$) f. C (73,65) +0,17; f. H (5,30) +0,14; f. N (16,38) +0,20%.

Der Farbstoff bildet ziegelrote Nädelchen, die unter dem Mikroskop grünen Oberflächenglanz zeigen und bei 189° schmelzen. Er ist unlöslich in kalter Natronlauge und in verdünnten Mineralsäuren, etwas löslich mit roter Farbe in siedender, verdünnter Natronlauge; in konzentrierter Schwefelsäure löslich mit violetter Farbe (ähnlich der von wäßriger, konzentrierter Kaliumpermanganatlösung), die auf Wasserzusatz in orangegelb umschlägt; in konzentrierter Salzsäure mit tiefroter, in Eisessig mit gelbroter Farbe löslich.

Diazoamidophenydimethylpyrazol
(Diss. Marx und F. Meyer),



; $C_{21}H_{22}N_7$ = 385,3.

In eine gut gekühlte Diazolösung, bereitet aus 4,96 M-M[2]) Aminopyrazol (0,93 g), 100 ccm 2,08-fach normaler Salzsäure und 1,75 ccm 2,88-fach molarer Natriumnitritlösung (5,04 M-M $NaNO_2$), wurde eine eiskalte Lösung von 4,96 M-M Aminopyrazol (0,93 g) in 25 ccm 4,17-fach normaler Salzsäure und gleich darauf unter Umrühren eine eiskalte Lösung von 440 M-M krystallisiertem Natriumacetat (60 g) in 150 ccm Wasser eingetragen. Die Diazoamidoverbindung begann sofort, sich als kanariengelber, flockiger Niederschlag auszuscheiden, der nach

[1]) Betr. dieser Bezeichnungsweise vgl. J. Bredt, dies. Journ. [2] 83, 397 (1911).

[2]) M-M = Abkürzung für Millimol.

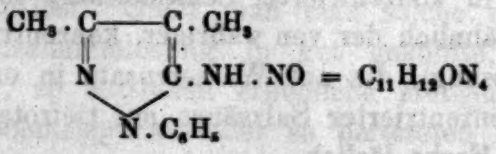
3- bis 4-stündigem Stehen abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen und auf Ton getrocknet wurde. Ausbeute quantitativ. Zur Analyse wurde das Rohprodukt aus Alkohol umkrystallisiert. Die warm gesättigte, braune, grünlich fluoreszierende Lösung schied beim Eindunsten im Vakuumexsiccator ein schwach rotstichig gelbes Krystallmehl aus (mikroskopisch kleine, gelbe, rosettenartig zusammengewachsene, schiefwinkelige Blättchen). Beim weiteren Eindunsten der Mutterlauge hinterblieb ein rotes, dickes Öl, das erst nach mehrtägigem Stehen allmählich zu krystallisieren begann.

0,1360 g gaben 32,4 ccm N bei 25° und 757 mm.

0,2002 g gaben 0,5026 g CO_2 und 0,1106 g H_2O.

Gef. ($C_{22}H_{22}N_7$) f. C (68,53) −0,06; f. H (6,02) +0,17; f. N (25,46) +0,88%.

Vergleicht man die Analysenergebnisse mit der theoretischen Zusammensetzung des Nitrosamins



oder seines Isomeren, so ergibt sich für C (61,07) +7,40; f. H (5,60) +0,58; f. N (25,93) +0,41%.

Die Analysen stimmen nicht ganz befriedigend (N!) auf die Formel der Diazoamidoverbindung, aber doch beträchtlich besser, als auf die Nitrosaminformel.

Die analysierte Substanz bräunt sich bei etwa 125° und schmilzt bei 127° unter lebhafter Gasentwicklung. Beim Erhitzen auf dem Platinblech flammt sie plötzlich auf unter Entwicklung eines eigentümlichen, süßlichen Geruchs. Die Diazoamidoverbindung ist in Wasser unlöslich, löst sich jedoch sehr leicht in absolutem Alkohol, Äther, Ligroin, Benzol und Essigester. Sie zeigt basische Eigenschaften; sie löst sich in der Kälte in konzentrierter oder mäßig verdünnter Salzsäure mit gelber Farbe leicht und schnell vollkommen klar auf.[1]) Beim

[1]) Diazoamidobenzol ist auch eine Base, wenn auch nur eine recht schwache. Bekannt ist ein Platindoppelsalz, ein gelbes Pikrat, ein rotes Bromanilat, ein weißes Oxalat [Ann. Chem. 350, 349 (1906)] und ein weißes Chlorhydrat [Compt. rend. 131, 51 (1900)]. Die Farblosigkeit des Oxalats und Chlorhydrats ist höchst überraschend umsomehr, als konzentrierte, eiskalte Salzsäure, was bisher anscheinend unbekannt war,

Kochen schlägt die Farbe der sauren Lösung in Blutrot um (Bildung des roten Dimethylpyrazobenzotriazinsalzes). Gibt man nach dem Kochen zu der abgekühlten sauren Lösung Alkalilauge in kleinen Portionen, so wird die Lösung zunächst orangegelb und nach Zusatz von mehr Alkali citronengelb; gleichzeitig scheidet sich ein schmutzig citronengelber, flockiger Niederschlag ab, der sich in Äther mit citronengelber Farbe leicht löst. Außer dem hierdurch nachgewiesenen Dimethylpyrazobenzotriazin entstehen im vorliegenden Falle noch andere citronengelbe Substanzen, denn die gelbe, alkalische Lösung wird trotz mehrmaligen Ausätherns nicht farblos.

Eine andere Probe der Diazoamidoverbindung wurde aus den oben angegebenen Substanzmengen in der Weise dargestellt, daß 3 Stunden nach dem Natriumacetatzusatz der Niederschlag abgesaugt, ausgewaschen und im Vakuumexsiccator getrocknet wurde. Etwa 24 Stunden später wurde die zweite Portion der Diazoamidoverbindung, die sich inzwischen aus dem Filtrate spontan abgeschieden hatte, in derselben Weise isoliert. Ausbeute: 1. Portion 0,63 g = 36% der theoretischen Menge; 2. Portion 0,9 g = 51% der theoretischen Menge. Die 2. Portion schmolz unter lebhafter Gasentwicklung bei 125°, war also offenbar wesentlich reiner als die erste, die bei 100° unter lebhafter Gasentwicklung schmolz. Die 2. Portion wurde (nicht umkrystallisiert) analysiert.

0,1537 g gaben 0,3874 g CO_2 und 0,0847 g H_2O.
0,1690 g gaben 36,9 ccm N bei 11,5° und 745,5 mm.

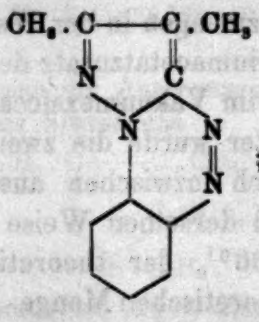
Gef. ($C_{11}H_{13}N_7$) f. C (68,53) +0,21; f. H (6,02) +0,15; f. N (25,46) −0,11%.

Dieses Rohprodukt zeigte die eigentümliche Erscheinung, sich bei Berührung mit kaltem Ligroin, Petroläther oder Benzol sogleich in eine zähe, honigartige Masse zu verwandeln. Aus der klaren, heißen Lösung in viel siedendem Ligroin krystallisierte die Diazoamidoverbindung beim Erkalten in derben, schiefwinkligen Täfelchen aus (unter dem Mikroskop gelegent-

sich in Berührung mit Diazoamidobenzol kräftig citronengelb färbt (nicht rosa); sie scheint also merkliche Mengen Diazoamidobenzol unverändert aufzunehmen. In verdünnter, eiskalter Salzsäure löst sich Diazoamidobenzol nicht merklich; die Säure wird nur schwach rosa gefärbt, offenbar durch salzsaures Amidoazobenzol.

lich Zwillingsbildung erkennbar); dieses umkrystallisierte Produkt wurde bei 125° unter Braunfärbung weich und zersetzte sich bei 126° unter lebhafter Gasentwicklung. Bei Zimmertemperatur äußerst leicht löslich in Chloroform, sehr leicht löslich in Tetrachlorkohlenstoff, leicht löslich in Benzol oder lauwarmem Alkohol. Aus verdunstendem Benzol schieden sich mikroskopisch kleine, rhombenförmige Täfelchen ab, aus verdunstender, absolut alkoholischer Lösung mikroskopisch kleine, rechtwinklige, gelbe Täfelchen und braune Nadeln. Die Substanzverluste sind beim Umkrystallisieren recht groß.

Dimethylpyrazobenzotriazin (Diss. Marx).



; $C_{11}H_{10}N_4$ = 198,1.

Die aus 1-Phenyl-3,4-dimethyl-5-aminopyrazol bereiteten Diazolösungen entwickeln beim Erwärmen auffallend wenig Stickstoff. Eine aus 2,5 M-M Aminopyrazol (0,47 g) 20 ccm 4,17-fach normaler Salzsäure und der nötigen Nitritmenge bereitete, citronengelbe Diazolösung wurde bei 2-stündigem Stehen bei Zimmertemperatur allmählich orangegelb, dann bei langsamem Erwärmen auf 40° orangerot. Erst bei 60° war deutliche, wenn auch nur sehr geringe Stickstoffentwicklung zu bemerken (bei Abspaltung der Gesamtmenge des Diazostickstoffs müßten sich ca. 60 ccm entwickeln). Bei 70° wurde die Lösung dunkelrot, bei Siedetemperatur mißfarbig braungrün unter Abscheidung braunschwarzer, harziger Klümpchen, die sich in konzentrierter Schwefelsäure mit blutroter Farbe lösten und bei 143° schmolzen; die heiße Lösung roch eigentümlich süßlich, ähnlich wie heißes Azobenzol. 1-Phenyl-3,4-dimethyl-5-pyrazolon entsteht hierbei nicht, oder nur in ganz untergeordneter Menge. Das Hauptprodukt ist das in der Überschrift genannte Pyrazobenzotriazin. Zur Darstellung dieser Substanz wurde meist in folgender Weise verfahren: eine Lösung von 70 M-M 1-Phenyl-3,4-di-

methyl-5-aminopyrazol (13,10 g) in 300 ccm 3,9-fach normaler Schwefelsäure wurde im Kältegemisch auf etwa −3° abgekühlt, wobei ein Teil des Sulfats als dünner Krystallbrei ausfiel. Nachdem durch langsamen Zusatz der berechneten Menge titrierter, etwa 1.5-fach molarer Natriumnitritlösung das Amin in der gewöhnlichen Weise bei −1° bis −5° diazotiert war, wurde die durch den bereits erwähnten gelben Niederschlag getrübte, eiskalte Diazolösung 15—30 Minuten nach Zusatz der letzten Nitritmenge in 6 Liter nahezu siedendes Wasser eingetragen. Die Flüssigkeit, die noch 20 Minuten auf 90° erhitzt wurde, färbte sich orangegelb, dann gelbbraun und schied allmählich einen gelben bis braunen Niederschlag (Dimethylpyrazobenzotriazin) ab. Stickstoffentwicklung war kaum zu bemerken; die heiße Flüssigkeit roch eigentümlich süßlich, ähnlich wie heißes Azobenzol. Während des Erkaltens schied sich die Hauptmenge des Reaktionsproduktes in Form gelber bis gelbbrauner, glänzender Blättchen ab (meist 60—70%, gelegentlich über 90% der theoretischen Menge), die je nach dem Grade der Reinheit zwischen 133° und 144° schmolzen. Nachdem dieses erste Produkt abfiltriert war, wurde das Filtrat mit festem Ätznatron alkalisch gemacht. Da der sich hierbei abscheidende, braune Niederschlag beim Abfiltrieren Schwierigkeiten bereitete, wurde er mit Äther aufgenommen und nach dem Trocknen der ätherischen Lösung mit Natriumsulfat durch Abdestillieren des Äthers isoliert (braune bis schwarzbraune, von Krystallen durchsetzte Masse; 20—30% der theoretischen Menge). Dieses zweite Produkt enthält außer dem Dimethylpyrazobenzotriazin und dunkelgefärbten Verunreinigungen ein leichter flüchtiges Nebenprodukt, den Träger des bereits mehrmals erwähnten süßlichen Geruchs (vielleicht 1-Phenyl-3,4-dimethylpyrazol; Näheres s. u.), das durch Fraktionierung im Vakuum vom Hauptprodukt abgetrennt wurde. Zur Analyse und Molekulargewichtsbestimmung (in erstarrendem Benzol) wurde das Dimethylpyrazobenzotriazin im Vakuum destilliert und aus Ligroin umkrystallisiert.

0,1314 g gaben 32,4 ccm N bei 15° und 757 mm.
0,1536 g gaben 38,8 ccm N bei 18° und 743 mm.
0,1384 g gaben 33,9 ccm N bei 14° und 752 mm.
0,1690 g gaben 0,4128 g CO_2 und 0,0810 g H_2O.

16,750 g Benzol; 0,2468 g Substanz; Depression 0,3812°.
16,750 g Benzol; 0,6178 g Substanz; Depression 0,9146°.

Gef. ($C_{11}H_{10}N_4$) f. C (66,63) —0,01; f. H (5,09) +0,28; f. N (28,29) +0,34; +0,09; +0,08%; f. Mol.-Gew. (198,1) —1,0; +7,6.

3,4-Dimethylpyrazobenzotriazin bildet Prismen oder rautenförmige Tafeln, die je nach der Dicke citronengelb bis braungelb gefärbt sind; es schmilzt bei 145° ohne Zersetzung und siedet bei 15—17 mm unter geringer Zersetzung zwischen 208° und 215°; bei 30 mm zwischen 225° und 226°. Das überdestillierende gelbe Öl erstarrt in der Vorlage sehr rasch zu einer orangegelben bis hellbräunlichgelben krystallinischen Masse. Bei 753 mm kocht die Substanz unter sehr beträchtlicher Zersetzung bei 350°—352° (korrigiert nach Benzophenon). Auf dem Platinblech erhitzt, schmilzt sie und verbrennt dann vollkommen ruhig und rückstandslos.

Die krystallinisch erstarrte Schmelze zeigt beim Erkalten besonders in dünner Schicht ein sehr eigentümliches Verhalten, vermutlich eine Umwandlung in eine andere Krystallform. Noch bevor die Masse Zimmertemperatur erreicht hat, beginnt sie plötzlich, unter deutlich hörbarem Knacken eruptionsartig mit ziemlich großer Kraft dichte Wolken eines citronengelben Staubes mehrere Zentimeter hoch emporzuschleudern. Dicke Klumpen zerstäuben hierbei nur zum Teil, dünne Schichten aber fast vollkommen. 0,4316 g Substanz wurde auf einem gewogenen Uhrglas von etwa 5 cm Durchmesser geschmolzen und in dünner Schicht auf der ganzen Fläche ausgebreitet. Nach dem Erstarren der Substanz wurde das Uhrglas mit der konkaven Seite nach unten auf ein anderes, genau passendes, ebenfalls gewogenes Uhrglas gelegt. Nachdem die Substanz verstäubt war, wurden beide Uhrgläser mit ihrem Inhalt wieder gewogen: in dem ursprünglich leeren befand sich jetzt 96% der Substanz, in dem anderen nur noch 3,5%.[1]) Die versprühte Substanz bildete ein hellcitronengelbes, staubfeines, optisch anisotropes Pulver, frei von groben Brocken. Der Schmelz-

[1]) Bei der Vakuumdestillation des Dimethylpyrazobenzotriazins empfiehlt es sich, zur Vermeidung von Verlusten unmittelbar nach beendigter Destillation, noch bevor die Zerstäubung begonnen hat, das Destillat in das Säbelrohr herunterzuschmelzen, damit möglichst wenig Substanz in den Kolbenhals zurückspringt.

punkt des zerstäubten Pulvers ist (wenigstens scheinbar) derselbe (145°), wie der des Ausgangsmaterials. Einer freundlichen Mitteilung des Herrn Prof. W. Salomon zufolge ist die beim Erstarren des Schmelzflusses zunächst entstehende anisotrope Modifikation wahrscheinlich triklin, die bei Zimmertemperatur beständigen, rautenförmigen Blättchen (z. B. aus Ligroin; s. u.) wahrscheinlich monoklin. In dünnen Präparaten (zwischen Objektträger und Deckgläschen) verrät sich die beginnende Umwandlung meist durch die Entstehung unzähliger, feiner Risse; manchmal erfolgt sie ganz allmählich, langsam und ohne Zerstäubung. In diesem Falle kann man sie auch im unpolarisierten Lichte z. B. an der fortschreitenden Trübung des Präparates verfolgen; in 24—36 Stunden ist sie bei Zimmertemperatur meist vollendet. Bei einigen orientierenden Versuchen mit ganz einfachen Hilfsmitteln (Thermometer in der erstarrten Schmelze) erfolgten die ersten Stauberuptionen, wenn sich die Masse auf 55,5°—55,0° abgekühlt hatte. Die Umwandlungstemperatur kann natürlich höher liegen. Die Umwandlung erfolgt bei fallender Temperatur anscheinend unter Kontraktion: ein kleines mit der geschmolzenen Substanz gefülltes Dilatometer (enges, am unteren Ende zu einer kleinen Kugel aufgeblasenes Röhrchen) wurde bei der Umwandlung, die ohne Zerstäubung, aber unter hörbarem Knacken erfolgte, nicht zertrümmert; an einzelnen Stellen schien sich die Substanz im Moment der Umwandlung sogar von der Glaswand losgelöst zu haben. Die Zerstäubung ist nicht die Folge plötzlicher Abgabe occludierter Gase, wie etwa beim Spratzen des Silbers, denn der Versuch gelingt im Vakuum (15 mm) genau so gut, wie unter Atmosphärendruck. In der anorganischen Chemie sind mehrere Fälle polymorpher Umwandlungen bekannt, bei denen die erstarrte Schmelze während der Abkühlung in kleine Trümmer zerfällt [Kaliumbichromat[1]), Kaliumwolframat[2]), Bleioxyd[3])]. Ob solche Umwandlungen auch in der organischen Chemie bereits aufgefunden sind, ist uns unbekannt.

---

[1]) Tammann, Krystallisieren und Schmelzen, S. 40.

[2]) K. Hüttner u. G. Tammann, Z. anorg. Chem. 43, 227 (1905).

[3]) Schenck und Rassbach, Ber. 41, 2921 (1908); Hilpert und Weiller, Ber. 42, 2972 (1909).

Dimethylpyrazobenzotriazin ist geruchlos; es löst sich in kaltem Wasser nur sehr wenig mit schwachgelber Farbe, etwas mehr in heißem. In fast allen organischen Lösungsmitteln (Alkohol, Äther, Essigester, Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol, Toluol, Xylol, Anilin, Nitrobenzol, Benzaldehyd, Glyzerin) löst es sich schon bei Zimmertemperatur sehr leicht mit gelber Farbe auf. Gut umkrystallisieren läßt es sich aus siedendem Ligroin (ca. 25—33 ccm pro 1 g Substanz); aus der erkaltenden, orangegelben, grün fluoreszierenden Lösung scheidet sich 80—85% der gelösten Substanzmenge in glänzenden, gelben bis gelbbraunen Täfelchen von rhombischem Umriß aus. Aus verdunstendem Benzol bilden sich neben den Tafeln auch Prismen.

Dimethylpyrazobenzotriazin ist recht beständig; an der Luft verändert es sich nicht. Es ist eine recht schwache Base, deren Salze blutrot gefärbt sind. Leitet man in die citronengelbe, ätherische Lösung der Base trockenen Chlorwasserstoff ein, so färbt sich der Äther zunächst orangegelb, trübt sich, wird blutrot und scheidet das Salz in kleinen, dunkelroten Warzen an der Gefäßwand ab; das abfiltrierte Salz wird im Vakuumexsiccator über Kali in einer Nacht hellorangegelb (Farbe der freien Base). Mit Salpetersäure (spez. Gew. 1,4) liefert die Base rote Nadelbüschel. Mit den Dämpfen der roten, rauchenden Salpetersäure verwandelt sich die Base in eine rote breiige Masse, die nach dem Trocknen auf Ton bei 74° schmilzt und sich über 100° unter Gasentwicklung zersetzt. In Berührung mit Wasser oder wasserfreiem Benzol zerfällt das Salz sofort; die rote Farbe verschwindet augenblicklich; die in Freiheit gesetzte Base bildet in Wasser einen gelben Niederschlag, im Benzol löst sie sich mit gelber Farbe.

In konzentrierten oder nur mäßig verdünnten Mineralsäuren löst sich die Base schon bei Zimmertemperatur mit blutroter, in Eisessig mit gelber Farbe. In Alkalilaugen und verdünntem, wäßrigem Ammoniak ist sie unlöslich. Aus der blutroten, sauren Lösung fällt die Base auf Alkalizusatz in citronengelben Flocken aus; die Fällung ist bereits beendigt, bevor die Lösung alkalisch reagiert. Auch durch bloßen Wasserzusatz kann man die Base aus der konzentriert schwefelsauren Lösung ausfällen, vorausgesetzt, daß man nicht zu viel Schwefel-

säure angewandt hat. Man kann die Base einer blutroten Lösung in nicht zu konzentrierter Schwefelsäure durch Ausschütteln mit Äther leicht entziehen; die citronengelbe Färbung des Äthers und die gleichzeitige Entfärbung der blutroten, schwefelsauren Schicht ist sehr charakteristisch. Die Salze sind, wie diese Versuche zeigen, sehr weitgehend hydrolysiert. Die beim 1-Phenyl-3,4-dimethyl-5-aminopyrazol beschriebene Reaktion mit Natriumnitrit und konzentrierter Schwefelsäure beruht offenbar auf der Bildung des 3,4-Dimethylpyrazobenzotriazins.

Reduktionsmittel (Natriumamalgam; Zink und Salzsäure) scheinen das Dimethylpyrazobenzotriazin nicht oder nur langsam anzugreifen, Oxydationsmittel etwas leichter. Alkalische Permanganatlösung färbt sich mit der Substanz in der Hitze tief tintenblau, Chromsäuremischung oxydiert unter Gasentwicklung; die rote Lösung der Base in konzentrierter Salpetersäure verändert sich beim Kochen nicht. Von salpetriger Säure scheint die Base nicht verändert zu werden. Brom fällt aus der Lösung der Base in Chloroform rote Nädelchen, die sich mit Wasser sofort wieder gelb färben.

Nebenprodukt, gewonnen bei der Darstellung des 3,4-Dimethylpyrazobenzotriazins (1-Phenyl-3,4-dimethylpyrazol?).

Das bei der Darstellung des Dimethylpyrazobenzotriazins gewonnene „zweite Produkt“ (s. S. 527) lieferte bei der Fraktionierung im Vakuum bei 16 mm zwischen 170° und 195° (Hauptmenge bei etwa 170°—172°) als Vorlauf vor dem Dimethylpyrazobenzotriazin eine geringe Menge eines hellgelben, azobenzolähnlich, aber süßlicher riechenden Öls, welches bei Zimmertemperatur im Laufe von 8—14 Tagen eine kleine Menge Dimethylpyrazobenzotriazin abschied (kurze, dicke Prismen und Tafeln vom Schmp. 137°—140°, löslich in kalter konzentrierter Schwefelsäure mit blutroter Farbe). Das hiervon abgegossene gelbe Öl destillierte bei 21 mm zwischen 151° und 167° und hinterließ im Kolben wiederum etwas Dimethylpyrazobenzotriazin; das citronengelbe, süßlich riechende Destillat wurde analysiert. Die Analysen stimmen ziemlich gut auf das 1-Phenyl-3,4-dimethylpyrazol, $C_{11}H_{12}N_2$; die Abweichungen von den theo-

retischen Werten deuten auf eine Beimengung des kohlenstoffärmeren und stickstoffreicheren Dimethylpyrazobenzotriazins hin.

0,1326 g gaben 19,40 ccm N bei 19,6° und 758,5 mm.
0,2988 g gaben 0,8310 g CO_2 und 0,1878 g H_2O.

Gef. ($C_{11}H_{12}N_2$) f. C (76,67) —0,82; f. H (7,02) +0,01; f. N (16,31) +0,34 %.

1-Phenyl-3,4-dimethylpyrazol[1]) riecht schwach aromatisch und siedet bei 15 mm und 155°; demnach muß bei 21 mm der Siedepunkt schätzungsweise bei etwa 161° liegen. Der Geruch des 1-Phenyl-3-methylpyrazols und einiger ähnlicher Substanzen wird als chinolinähnlich beschrieben. Ferner ist bekannt, daß 1-Phenylpyrazol und seine Methylderivate sich aus siedender, schwach saurer Lösung mit den Wasserdämpfen wenigstens teilweise verflüchtigen. Mit diesen Angaben ist die Vermutung, daß das oben beschriebene, analysierte Nebenprodukt schwach verunreinigtes 1-Phenyl-3,4-dimethylpyrazol ist, wohl vereinbar. Leider waren Identifizierungsversuche unmöglich, da der sehr geringe Substanzrest verloren ging.

Diazotierung des 1-Phenyl-3-methyl-4-äthyl-5-aminopyrazols (Diss. Warnecke und L. Schmidt).

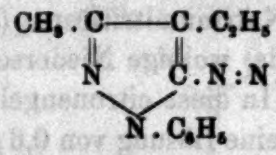
Bei der Diazotierung eines Moleküls des in der Überschrift genannten Aminopyrazols in eiskalter, überschüssiger, verdünnter Salz- oder Schwefelsäure (6—32 Äquivalente 0,3- bis 1,4-fach normaler Säure) mit der berechneten Menge 4,76-fach molarer Natriumnitritlösung färbt sich die Lösung sofort citronengelb; die beim Nitritzusatz zunächst entstehende citronengelbe Trübung (unter dem Mikroskop: Aggregat sehr kleiner Öltröpfchen) löst sich nur in den schwächstsauren Lösungen (0,3- bis 0,4-n) beim Umschütteln nicht wieder vollkommen auf. Diese Diazolösungen zersetzen sich schon bei Zimmertemperatur in wenigen Stunden, schneller beim gelinden Erwärmen.

Auffälligerweise entstand jedoch auch bei einigen Diazotierungsversuchen in wesentlich sauerer Lösung (1 Mol. Base + 10,5 Äq. ca. 6,7-fach normaler Schwefelsäure) eine starke Trübung; Näheres s. beim Methyläthylpyrazobenzotriazin.

---

[1]) Michaelis, Ann. Chem. 331, 240 (1904).

1-Phenyl-3-methyl-4-äthylpyrazol-5-azo-β-naphtol (Diss. Warnecke),



$C_{22}H_{20}ON_4 = 356{,}2.$

In eine Lösung von 0,402 g 1-Phenyl-3-methyl-4-äthyl-5-aminopyrazol (1 Mol.) in 36 ccm 0,33-fach normaler Salzsäure (6 Mol.) wurde bei −4° portionsweise 0,4 ccm 4,76-fach molare Natriumnitritlösung (0,95 Mol.) eingetragen. Hierbei entstand ein citronengelber Niederschlag, der sich auf Zusatz von 20 ccm normaler Salzsäure (10 Mol.) nicht vollständig wieder löste. In diese gelbe, trübe Lösung wurde eine ebenfalls auf −4° abgekühlte Lösung von 0,288 g β-Naphtol (1 Mol.) in 75 ccm normaler Natronlauge gegossen; sofort fiel ein ziegelroter, voluminöser Niederschlag aus, der sich in etwa 12 Stunden zu einer spröden, fast schwarzen Masse zusammenballte. Das Rohprodukt wurde in wenig warmem Alkohol gelöst; durch vorsichtigen Wasserzusatz wurden baumartig verwachsene, dunkelrote Prismen mit sehr schönem, grünem Oberflächenglanz ausgefällt. Ausbeute an reinem Farbstoff 22—23% der theoretischen.

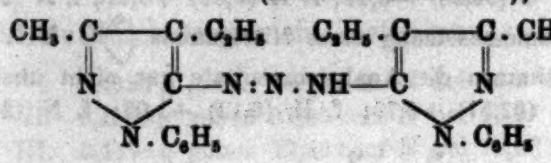
0,0924 g gaben 12,8 ccm N bei 16° und 750 mm.

0,2047 g gaben 0,5554 g CO_2 und 0,1010 g H_2O.

Gef. ($C_{22}H_{20}ON_4$) f. C (74,12) −0,12; f. H (5,66) −0,14; f. N (15,73) +0,13%.

Der Farbstoff schmilzt bei 132°, ist bei Zimmertemperatur unlöslich in Alkalilaugen, Ammoniak und verdünnten Mineralsäuren, und löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit dunkelvioletter, in konzentrierter Salzsäure mit tiefroter, in Eisessig mit gelbroter Farbe. In siedendem Wasser ist er vollkommen unlöslich; hingegen löst er sich in siedender, etwa normaler Natronlauge merklich mit hellorangeroter Farbe.

1-Phenyl-3-methyl-4-äthyl-5-diazoamidopyrazol (Diss. Warnecke),



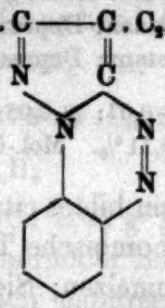
; $C_{24}H_{27}N_7 = 413{,}3.$

0,6 g Phenylmethyläthylaminopyrazol (1 Mol.) wurde in 71,2 ccm 0,655-fach normaler Salzsäure (15,5 Mol.) gelöst und bei −4° mit 0,6 ccm 4,76-fach molarer Natriumnitritlösung (0,95 Mol.) diazotiert; der zunächst auftretende, wolkige Niederschlag verschwand beim Umschütteln sofort. In diese citronengelbe Diazolösung wurde unter guter Kühlung eine Lösung von 0,6 g Aminopyrazol (1 Mol.) in 33,7 ccm 0,462-fach normaler Salzsäure (5,2 Mol.) und dann eine eiskalte Lösung von 20 g wasserfreiem Natriumacetat (27,1 Mol.) in 50 ccm Wasser eingetragen. Hierbei fiel ein voluminöser, fast weißer, schwach gelbstichiger Niederschlag aus, der sich innerhalb 24 Stunden zunächst in eine hellbräunlichgelbe, teigige Masse und dann in einen braunen, harten, anscheinend amorphen Klumpen verwandelte. Dieses Rohprodukt löste sich bei Zimmertemperatur leicht in Benzol, Ligroin, Alkohol und Äther mit gelber bis rotbrauner Farbe in kalter, verdünnter Salzsäure unter Gasentwicklung. Eine konzentrierte Lösung in verdünnter Salzsäure schäumte beim Erwärmen unter heftiger Gasentwicklung auf und färbte sich tiefbraun; beim Verdünnen wurde die Lösung hellrot. Der Rest des Rohproduktes wurde aus 10 ccm 96-prozent. Alkohol vorsichtig umkrystallisiert. Schon bei geringem Erwärmen trat schwache Gasentwicklung auf. Die kalte, alkoholische Lösung wurde bis zur beginnenden Trübung mit Wasser versetzt, dann bis zum Verschwinden der Trübung vorsichtig erwärmt (wiederum geringe Gasentwicklung) und lose verschlossen beiseite gestellt. Nach etwa 14 Tagen zeigten sich die ersten Spuren beginnender Krystallisation; nach 6—7 Wochen schien sie beendigt zu sein. Büschel zarter, durchsichtiger, hellbrauner, bis 5 mm langer Prismen, die Längsstreifung auf den Prismenflächen zeigen und bei 107° unter lebhafter Gasentwicklung schmelzen. Ausbeute an krystallisierter Substanz etwa 0,3 g = 24% der theoretischen Menge.

0,1195 g gaben 24,5 ccm N bei 19° und 755 mm.
0,0887 g gaben 0,2253 g CO_2 und 0,0571 g H_2O.

Gef. ($C_{24}H_{27}N_7$) f. C (69,68) −0,41; f. H (6,59) +0,61; f. N (23,73) −0,43%. Mit der Zusammensetzung eines Nitrosamins ($\rangle C.NH.NO$) und seines Isomeren stimmen die Analysenresultate gar nicht überein: Gef. ($C_{12}H_{14}ON_4$) f. C (62,57) +6,70; f. H (6,13) +1,07; f. N (24,35) −1,05%.

Methyläthylpyrazobenzotriazin (Diss. L. Schmidt),



; $C_{12}H_{12}N_4$ = 212,1.

Eine Lösung von 10 M-M 1-Phenyl-3-methyl-4-äthyl-5-aminopyrazol (2,01 g) in 10,7 ccm 9,8-fach normaler Schwefelsäure (105 M.-Äq.) wird bei −15° mit einer tropfenweise eingetragenen eiskalten Lösung von 10,2 M-M Natriumnitrit (0,7 g) in 5 ccm Wasser unter Umrühren diazotiert. Die schwefelsaure Lösung färbt sich orangegelb und bleibt zunächst klar; nach Zusatz etwa der Hälfte der Nitritlösung beginnt sie langsam, sich zu trüben. Man trägt die orangerote, stark getrübte, kalte Diazolösung im Lauf von 10 Minuten in 2 l kochendes Wasser, das mit 50 ccm 9,8-fach normaler Schwefelsäure angesäuert ist, portionsweise unter starkem Umrühren ein und läßt dann erkalten, zum Schluß in Eis. Die Flüssigkeit ist zunächst citronengelb, dann orangegelb, wird beim Abkühlen orangerot und scheidet einen voluminösen, flockigen, citronengelben Niederschlag ab, der abgesaugt, mit kaltem Wasser gewaschen und im Exsiccator getrocknet wird. Die Ausbeute an rohem Triazin beträgt meist 65—75% der theoretischen. Das orangerote, schwach schwefelsaure Filtrat enthält nicht mehr viel Triazin. Äther entzieht diesem Filtrat eine geringe Menge einer braunen, festen Masse, die neben Triazin Harz enthält. Überschüssiges Ammoniak fällt aus dem schwefelsauren Filtrat einen flockigen, schmutzigbraunen Niederschlag. Das rohe Triazin zeigt oft direkt den richtigen Schmelzpunkt (106°), enthält aber manchmal rotbraune, harzige Verunreinigungen. Zur Analyse wurde es aus Alkohol umkrystallisiert (Analyse I—IV) und dann noch im Vakuum destilliert (Analyse V und die Molekulargewichtsbestimmungen in erstarrendem Benzol).

I. 0,1134 g gaben 26,40 ccm N bei 19,0° und 756,0 mm.
II. 0,1188 g gaben 27,50 ccm N bei 15,0° und 748,7 mm.
III. 0,1194 g gaben 27,40 ccm N bei 18,0° und 758,0 mm.

IV. 0,1358 g gaben 0,3386 g CO_2 und 0,0700 g H_2O.
V. 0,2088 g gaben 0,5078 g CO_2 und 0,1058 g H_2O.
15,71 g Benzol; 0,2794 g Substanz; Depression 0,4381°.
15,71 g Benzol; 0,5286 g Substanz; Depression 0,8104°.

Gef. ($C_{11}H_{12}N_4$) f. N (26,42) +0,07; +0,08; −0,11; f. C (67,88) +0,12; +0,05; f. H (5,70) +0,07; +0,11%. Mol.-G. (212,1) −5,1; −0,3.

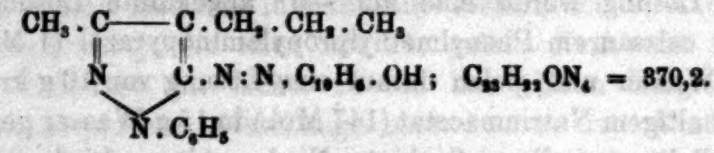
Methyläthylpyrazobenzotriazin bildet citronengelbe Prismen (aus Alkohol) oder hellbraune, rhombische Tafeln (aus Ligroin), die bei 106° ohne Zersetzung schmelzen; Siedepunkt bei 14 mm 210° (Thermometer bis 120° im Dampf); das Destillat erstarrt zu einer citronengelben, krystallinischen Masse, die beim Abkühlen nicht die bei dem nächst niedrigeren Homologen beschriebene Zerstäubungserscheinung zeigt. Es löst sich in der Kälte leicht in Äther, Benzol und Eisessig mit gelber Farbe; gut umkrystallisierbar aus siedendem Alkohol oder Ligroin. In heißem Wasser löst sich die Substanz nur in recht geringer Menge mit hellcitronengelber Farbe, in verdünnter Alkalilauge ist sie noch weniger löslich. Das Triazin ist eine recht schwache Base. In 10-fach normaler oder konzentrierterer Schwefelsäure löst es sich mit schön blutroter Farbe. Aus 9- bis 10-fach normaler oder verdünnterer Schwefelsäure wird die Base durch zweimaliges Ausäthern so gut wie vollkommen extrahiert. Aus der schwefelsauren Lösung wird die Base durch Natronlauge oder Ammoniak als hellcitronengelbe Trübung gefällt, die sich nach kurzer Zeit zu einem hellcitronengelben Niederschlag zusammenballt.

Betreffs der Pyrazobenzotriazinreaktion des 1-Phenyl-3-methyl-4-äthyl-5-aminopyrazols s. S. 243.

Diazotierung des 1-Phenyl-3-methyl-4-n-propyl-5-aminopyrazols (Diss. Kraft).

Diazotiert man Phenylmethylpropylaminopyrazol bei −5° in überschüssiger, etwa normaler oder verdünnterer Salzsäure mit der berechneten Menge Natriumnitrit, so erhält man eine citronengelbe Lösung, die meist durch einen citronengelben Niederschlag getrübt ist (unter dem Mikroskop anscheinend Öltröpfchen, die auch bei längerer Kühlung nicht krystallisieren).

1-Phenyl-3-methyl-4-n-propylpyrazol-5-azo-β-naphtol (Diss. Kraft),



$C_{23}H_{22}ON_4 = 370{,}2.$

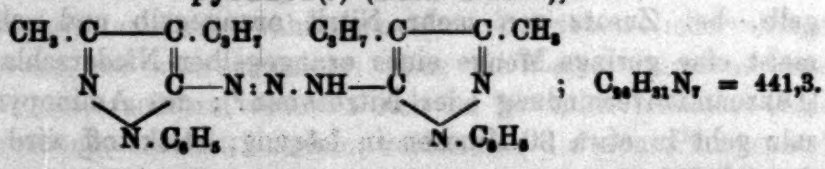
Eine Lösung von 0,43 g Phenylmethylpropylaminopyrazol (1 Mol.) in 32 ccm normaler Salzsäure (16 Mol.) wurde bei −6° mit 0,4 ccm 4,76-fach molarer Natriumnitritlösung (0,95 Mol.) diazotiert. Der zunächst entstandene citronengelbe Niederschlag löste sich im Laufe von etwa 10 Minuten zum größten Teil wieder auf. Diese nur schwach getrübte, hell citronengelbe Lösung wurde in eine auf −6° abgekühlte Lösung von 0,29 g β-Naphtol (1 Mol.) in 50 ccm normaler Natronlauge eingetragen, wobei sich eine rote, anscheinend ölige Fällung abschied, die bald fest und nach 2 Tagen abfiltriert wurde. Das Rohprodukt (0,6 g = 81% der theoretischen Menge), eine dunkelbraune, anscheinend amorphe, feste, blasige Masse, wurde in 5 ccm Alkohol gelöst und durch vorsichtigen Wasserzusatz wieder ausgefällt. Ausbeute: 0,3 g = 40% der theoretischen.

0,1362 g gaben 0,3706 g CO_2 und 0,0767 g H_2O.
0,0861 g gaben 11,8 ccm N bei 24° und 756 mm.

Gef. ($C_{23}H_{22}ON_4$) f. C (74,55) −0,34; f. H (5,99) +0,31; f. N (15,14) +0,07%.

Dunkelrote, baumartig verzweigte Nädelchen oder Prismen mit grünem Oberflächenglanz; unlöslich in Natronlauge, löslich in konzentrierter Schwefelsäure mit violetter Farbe (wie Kaliumpermanganatlösung), in konzentrierter Salzsäure mit intensiv roter, in Eisessig mit gelbroter Farbe; unlöslich in verdünnten Mineralsäuren und Ammoniak. Schmp. 134°.

1-Phenyl-3-methyl-4-n-propyl-5-diazoamido-pyrazol (?) (Diss. Kraft),



$C_{26}H_{31}N_7 = 441{,}3.$

Eine Lösung von 0,126 g salzsaurem Phenylmethylpropylaminopyrazol (1 Mol.) in 26 ccm 0,231-fach normaler Salzsäure

(12 Mol.) wurde bei −5° mit 0,1 ccm 4,76-fach molarer Natriumnitritlösung (1 Mol.) diazotiert. Zu dieser klaren, hellgelben Lösung wurde eine auf −5° abgekühlte Lösung von 0,126 g salzsaurem Phenylmethylpropylaminopyrazol (1 Mol.) in 5 ccm Wasser und gleich darauf eine Lösung von 10 g krystallwasserhaltigem Natriumacetat (147 Mol.) in 15 g Wasser gegeben. Ein hellcitronengelber, flockiger Niederschlag schied sich aus, der sich nach wenigen Minuten zu zähen, gelben Klumpen zusammenballte. Eine Probe dieses Produktes löste sich in wenig kalter, verdünnter Salzsäure mit intensiv citronengelber Farbe, die bei gelindem Erhitzen in Rot umschlug; bei stärkerem Erhitzen färbte sich die Lösung unter starker Gasentwicklung tief rotbraun, schließlich schwarzbraun unter Abscheidung schwarzbrauner Harzklumpen; die Dämpfe rochen aldehydähnlich. Die Hauptmenge der rohen Diazoamidoverbindung wurde unter guter Kühlung in Äther gelöst und diese Lösung bei 0° $1^1/_2$ Stunde lang mit Chlorcalcium getrocknet. Als der Äther bei +5° bis +10° im Vakuum abdestilliert wurde, blieb ein dickflüssiges gelbes Öl zurück, in welchem ein sehr feinkörniger, hellgelber Niederschlag suspendiert war (unter dem Mikroskop: rhombenförmige Täfelchen), dessen Menge zur weiteren Untersuchung nicht ausreichte.

Diazotierung des 1-Phenyl-3-methyl-4-benzyl-5-aminopyrazols (Diss. Schenke und F. Meyer).

Alle bisher durchgeführten Diazotierungen wurden in einem ziemlich großen Überschuß nicht zu verdünnter Salz- oder Schwefelsäure ausgeführt. Auf 1 Millimol Base wurden 20 bis 150 Milligrammäquivalente 2,2- bis 9,4-fach normaler Säure angewandt. Beim Abkühlen auf 0° bis −10° krystallisiert ein Teil des Aminopyrazolsalzes aus; doch stört dies die Diazotierung durchaus nicht. Schon beim Zusatz der ersten Tropfen titrierter Natriumnitritlösung färbt sich die Flüssigkeit citronengelb, bei Zusatz von mehr Nitrit orangegelb und scheidet meist eine geringe Menge eines orangegelben Niederschlags ab (Diazoamidoverbindung oder Nitrosamin?); das Aminopyrazolsalz geht in etwa 30 Minuten in Lösung; Stickstoff wird nicht entwickelt.

Gießt man eine solche mineralsaure, wenn nötig filtrierte

Diazolösung in kalte, alkalische β-Naphtollösung, so fällt sofort der unten beschriebene, rote Azofarbstoff aus. Die gelbe Diazolösung enthält also eine in alkalischer Lösung schnell kuppelnde Diazoverbindung, die aber mit der gelben Farbe der Lösung direkt vielleicht gar nichts zu tun hat. Beim Eingießen in 15- bis 25-prozent. Alkalilauge entsteht aus dem Diazoniumsalz das nicht, oder nur sehr langsam kuppelnde Isodiazotat; indessen sind noch nicht alle hierbei auftretenden Erscheinungen klar erkannt. Eine im Kältegemisch gekühlte, nur schwach getrübte Diazolösung, bereitet aus 1,196 g 1-Phenyl-3-methyl-4-benzyl-5-aminopyrazol (1 Mol.), 50 ccm 6,67-fach normaler Salzsäure (73 Mol.) und 5,0 ccm 0,9095-fach molarer Natriumnitritlösung (1 Mol.) wurde in eine ebenfalls gut gekühlte Lösung von 30 g Ätznatron (165 Mol.) in 100 ccm Wasser eingetragen. Die Temperatur stieg hierbei auf 37°; Sttckstoffentwicklung war nicht zu bemerken. Es entstand ein orangeroter Niederschlag, der sich bald zu einem braunen Klumpen zusammenballte, und außerdem noch ein gelber, körniger Niederschlag. Diese Niederschläge (Natriumisodiazotat?) wurden abfiltriert und mit Wasser ausgewaschen; Gewicht nach dem Trocknen: 0,75 g. Das Filtrat und das getrennt aufgefangene Waschwasser (beide fast farblos) enthielten das nicht kuppelnde Isodiazotat, wie eine Probe mit β-Naphtol und die folgenden Versuche bewiesen. Beim Ansäuern des Filtrats mit verdünnter Salz- oder Essigsäure entstand ein gelber Niederschlag, der sich bei weiterem Säurezusatz mit citronengelber Farbe klar löste. Diese gelbe Diazoniumsalzlösung gab mit alkalischer β-Naphtollösung beträchtliche Mengen des roten Azofarbstoffs (das „Filtrat“ lieferte 0,17 g, das „Waschwasser“ 0,08 g Farbstoff; zusammen 0,13 Mol.; aus siedendem Alkohol rote, mikroskopisch kleine Nadeln vom Schmp. 161°). Bei einigen ähnlichen Versuchen wurde eine etwas verdünntere Natronlauge (100 ccm Wasser + 20 g NaOH) angewandt; gewöhnlich entstand statt der oben erwähnten zwei verschiedenen Niederschläge nur einer, und zwar ein gelber. Eine mit Wasser ausgewaschene Probe eines solchen zersetzte sich bei 72° unter lebhafter Gasentwicklung, enthielt Natrium, verbrannte auf dem Platinspatel unter schwacher Verpuffung, war aber weder das Nitrosamin (ber.: 19,18% N) noch auch das Natriumisodiazotat (ber.:

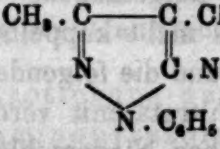
17,84% N und 7,32% Na), denn es enthielt 16,78% N und 2,83% Na. Wurde der mit Natronlauge ausgefällte Niederschlag mit Essigsäure und Wasser ausgewaschen, so war er zwar aschefrei, zeigte aber doch nicht die Zusammensetzung des Nitrosamins $C_{17}H_{16}ON_4$.

Gef. f. C (69,82) +2,95; f. H (5,52) −0,13; f. N (19,18) −1,21%.

Bei einem anderen Versuche wurde der auf Zusatz von Natronlauge zur Diazoniumlösung ausfallende Niederschlag abfiltriert und das isodiazotathaltige Filtrat mit so wenig Essigsäure versetzt, daß der bereits erwähnte gelbe Niederschlag ausgefällt wurde, aber nicht wieder in Lösung ging. Dieser mit Wasser ausgewaschene und dann getrocknete Niederschlag zersetzte sich bei 60° unter lebhafter Gasentwicklung; auf dem Spatel verbrannte er unter lebhaftem Sprühen.

Die Stickstoffbestimmung im beiderseits offenen Rohr (Kohlensäure aus einem Kreuslerschen Apparat) ergab 18,48% N, im einseitig geschlossenen Rohr mit Magnesit aber nur 17,82% (vorzeitige Zersetzung durch heiße Kohlensäure?); die Formel des Nitrosamins fordert 19,18% N.

1-Phenyl-3-methyl-4-benzylpyrazol-5-azo-β-naphtol (Diss. Schenke und F. Meyer),



$C_{27}H_{22}ON_4$ = 418,2.

Eine Diazolösung, bereitet aus 0,392 g Phenylmethylbenzylaminopyrazol (1 Mol.), 50 ccm 2,23-fach normaler Salzsäure (75 Mol.) und 1 Mol. titrierter Natriumnitritlösung, wurde zur Entfernung des bereits erwähnten, geringfügigen, gelben Niederschlags filtriert und dann in eine Lösung von 0,21 g β-Naphtol (1 Mol.) in 50 ccm 20,4-prozent. Natronlauge (210 Mol.) eingegossen. Sofort entstanden braunrote, amorphe Klümpchen des in Alkalilaugen unlöslichen Azofarbstoffs. Ausbeute 0,47 g = 75% der theoretischen. Der rohe Farbstoff wurde in siedendem Alkohol gelöst und durch vorsichtigen Wasserzusatz aus der erkalteten Lösung in feinen Nädelchen ausgefällt (0,25 g).

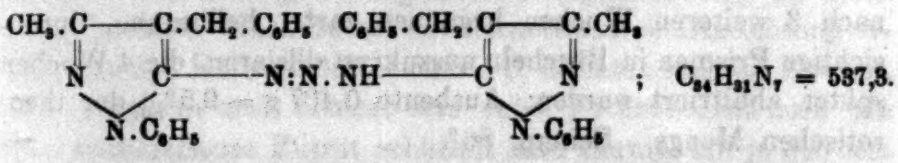
0,1434 g gaben 0,4075 g CO_2 und 0,0700 g H_2O.

0,1401 g gaben 16,2 ccm N bei 16° und 758 mm.

Gef. ($C_{27}H_{22}ON_4$) f. C (77,48) +0,02; f. H (5,30) +0,16; f. N (13,40) −0,02%.

Der Farbstoff besitzt, gepulvert, scharlachrote Farbe; er krystallisiert in dunkelroten Nädelchen oder Prismen, die unter dem Mikroskop deutlichen, grünen Oberflächenglanz zeigen. Schmp.: 162°. Der Farbstoff gibt mit konzentrierter Schwefelsäure eine Lösung von der Farbe konzentrierter, wäßriger Kaliumpermanganatlösung; in konzentrierter Salzsäure löst er sich mit roter, in Eisessig mit gelbroter Farbe. In Natronlauge, Ammoniak und verdünnten Mineralsäuren ist er unlöslich.

1-Phenyl-3-methyl-4-benzyl-5-diazoamidopyrazol (Diss. Schenke und F. Meyer),



; $C_{34}H_{31}N_7 = 537{,}3$.

Die übliche Darstellung der Diazoamidoverbindungen aus je einem Molekül Diazoniumsalz und salzsaurem Amin und überschüssigem Natriumacetat liefert im vorliegenden Falle in guter Ausbeute einen citronengelben Niederschlag, der bei etwa 80° braun wird und bei 82°—85° unter Gasentwicklung schmilzt; der Stickstoffgehalt solcher Rohprodukte schwankt von Fall zu Fall innerhalb weiter Grenzen (gef. 17,88% bis 15,18%; ber. für $C_{34}H_{31}N_7$: 18,25% N; ber. für das Nitrosamin $C_{17}H_{16}ON_4$: 19,18% N). Ein geeignetes Lösungsmittel zum Umkrystallisieren dieser Rohprodukte konnte nicht gefunden werden. Vielleicht ist der Zusatz von Natriumacetat falsch; denn die wäßrige Lösung des salzsauren Phenylmethylbenzylaminopyrazols scheidet auf Zusatz von Natriumacetatlösung die freie Base (Schm. 76°; 15,97% N) ab. Daher wurden einige Versuche ohne Natriumacetat ausgeführt; das sich in theoretischer Ausbeute abscheidende Rohprodukt (gelber, flockiger Niederschlag, der sich bei 80° unter lebhafter Gasentwicklung zersetzt) wurde mit kochendem Äther behandelt, wobei die Hauptmenge sich in ein honiggelbes Öl verwandelte. Die abgegossene, gelbe, ätherische Lösung schied beim Erkalten gelbe Krystallblättchen ab, die aber nur 15,51% N enthielten. Das honiggelbe Öl erstarrte nach einiger Zeit zu einem krystallinischen Pulver. Bei einem anderen, ähnlichen Versuche wurde in eine gelbe, eiskalte Diazolösung, bereitet aus 2,10 g Amino-

pyrazol (1 Mol.), 40 ccm 4,47-fach normaler Salzsäure (22 Mol.) und 1,7 ccm 4,76-fach molarer Natriumnitritlösung (1 Mol.), eine klare, 15°—18° warme Aminopyrazollösung, bereitet aus 2,10 g Base (1 Mol.), 60 ccm 4,47-fach normaler Salzsäure (33,6 Mol.) und 250 ccm Wasser, eingetragen. Der sofort ausfallende, gelbe, flockige Niederschlag wog nach dem Trocknen auf Ton 4,0 g = 93% der theoretischen Menge. Die braune alkoholische Lösung des Rohprodukts wurde in der Kälte bis zur beginnenden Trübung mit Wasser versetzt und dann zur langsamen Verdunstung beiseite gestellt. In den ersten Wochen schied sich ein schwarzes Öl ab, von welchem abgegossen wurde; nach 3 weiteren Wochen begannen zarte, hellbraune, durchsichtige Prismen in Büscheln auszukrystallisieren, die 4 Wochen später abfiltriert wurden; Ausbeute 0,407 g = 9,5% der theoretischen Menge. Schmp. 86°.

0,1928 g gaben 0,5317 g CO_2 und 0,1078 g H_2O.

0,1419 g gaben 22,5 ccm N bei 18° und 746 mm.

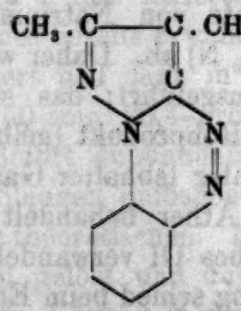
Gef. ($C_{24}H_{21}N_7$) f. C (75,94) −0,53; f. H (5,82) +0,45; f. N (18,25) −0,37%.

Der Vergleich der Analysenergebnisse mit der theoretischen Zusammensetzung des Nitrosamins ( ) ergibt folgende Werte:

Gef. ($C_{17}H_{16}ON_4$ = 292,2) f. C (69,82) +5,59; f. H (5,52) +0,75; f. N (19,18) −1,30%.

Die Analysenergebnisse stimmen also auch hier besser auf die Formel der Diazoamidoverbindung, als auf die des Nitrosamins.

Methylbenzylpyrazobenzotriazin (Diss. Schenke und F. Meyer).



; $C_{17}H_{14}N_4$ = 274,2.

Man löst 10 M-M 1-Phenyl-3-methyl-4-benzyl-5-aminopyrazol (2,63 g) in 125 ccm warmer, 8,0-fach normaler Schwefelsäure (1000 M.-Äq.), kühlt im Kältegemisch auf −10° ab, und diazotiert den Krystallbrei im Laufe von etwa 10 Minuten mit 10 ccm

1,0-fach molarer Natriumnitritlösung (10 M-M). Schon die ersten Nitrittropfen färben den Brei citronengelb; später wird die Masse orangegelb. Vollkommen klare Lösung entsteht nicht, da ein geringer orangegelber Niederschlag entsteht, bevor das Sulfat ganz verbraucht ist. Etwa eine Stunde nach dem Nitritzusatz filtriert man den orangegelben Niederschlag ab und trägt das orangegelbe, immer noch eiskalte Filtrat im Laufe von 10—15 Minuten in kleinen Portionen in 1,85 Liter kräftig siedende, 0,45-fach normale Schwefelsäure ein. Die Flüssigkeit trübt sich stark und scheidet gelbe Krystallblättchen, braune Tropfen oder harzige Klumpen ab. Gasentwicklung ist nicht zu beobachten. Nach Zusatz der schwefelsauren Diazolösung erhält man den Kolbeninhalt noch 5—10 Minuten lang im Kochen, läßt erkalten und filtriert das rohe Pyrazobenzotriazin ab. Das schwefelsaure Filtrat schüttelt man viermal mit je 200 ccm Äther aus (das letzte Ätherquantum färbt sich meist nur noch schwach gelb), trocknet die vereinigten ätherischen Lösungen mit Chlorcalcium oder Natriumsulfat und destilliert den Äther ab. Der Rückstand wird mit dem oben erwähnten rohen Pyrazobenzotriazin vereinigt. Macht man die schwefelsaure Lösung stark sodaalkalisch, so kann man ihr nun mit Äther geringe Mengen einer dunkelgrünen oder schwarzen Substanz entziehen, die indessen kein Pyrazobenzotriazin enthält. Schmelzpunkt des Rohproduktes 122°—130°; Rohausbeute 76—92% der theoretischen. Zur Analyse wurde das Rohprodukt je einmal aus siedendem Ligroin und dann aus siedendem, verdünntem Alkohol umkrystallisiert.

0,3239 g gaben 0,8830 g CO_2 und 0,1461 g H_2O.
0,1525 g gaben 27,2 ccm N bei 19,4° und 759,6 mm.
0,1551 g gaben 28,3 ccm N bei 22° und 751 mm.

Gef. ($C_{17}H_{14}N_4$) f. C (74,40) —0,05; f. H (5,15) —0,10; f. N (20,44) —0,09; —0,12%.

Methylbenzylpyrazobenzotriazin krystallisiert in vollkommen luftbeständigen Prismen oder schiefwinkligen Tafeln, deren Farbe je nach der Dicke gelb bis gelbbraun ist; es schmilzt bei 128°—130°[1]) zu einer braunen, durchsichtigen Flüssigkeit ohne

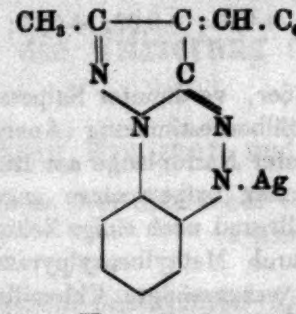
[1]) In Schenkes Dissertation (S. 55) steht, wahrscheinlich infolge eines Schreib- oder Druckfehlers, 138°—140°.

Gasentwicklung. Es löst sich schon bei Zimmertemperatur leicht in Benzol, Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff und Chloroform; in Wasser ist es unlöslich; es kann umkrystallisiert werden aus sehr wenig siedendem, absolutem Alkohol, bequemer aus siedendem, verdünntem Alkohol oder aus siedendem Ligroin; 1 g erfordert zur klaren Lösung etwa 30 ccm siedenden, verdünnten Alkohol (70 Vol.-Proz. abs. Alkohol enthaltend) oder 29—42 ccm siedendes Ligroin; beim Erkalten krystallisiert aus diesen Lösungen 0,81—0,93 g wieder aus. Die Farbe dieser Lösungen ist gelb bis braun; die Ligroinlösungen fluoreszieren schön grün. In konzentrierter Schwefel-, Salz- oder Salpetersäure löst sich das Pyrazobenzotriazin bei Zimmertemperatur mit tiefblutroter Farbe. Die Lösung der Base in mäßig verdünnten Mineralsäuren zeigt dieselbe blutrote Farbe, aber weniger intensiv. Verdünnt man die konzentriert schwefelsaure Lösung mit viel Wasser, so verschwindet die rote Farbe sofort, indem sich die Base als citronengelbe Emulsion oder als feiner, gelber Niederschlag abscheidet. Die Lösungen der Base in mäßig verdünnten Mineralsäuren werden durch ein- oder zweimaliges Ausschütteln mit Benzol oder Äther vollkommen farblos, der Äther oder das Benzol färbt sich citronengelb. Die Hydrolyse der blutroten Salze ist also sehr beträchtlich. Eine benzolische Lösung der Base wird beim Einleiten von trockenem Chlorwasserstoffgas blutrot. Die Lösung der Base in Eisessig ist citronengelb. In wäßrigen Alkalilaugen löst sich die Base nicht.

Die Lösung der Base in verdünnter Schwefelsäure wird durch Zink ziemlich schnell entfärbt. Setzt man Kaliumpermanganatlösung zur schwefelsauren Lösung der Base, so verschwindet die Permanganatfarbe anfangs schnell, später langsamer (Gasentwicklung; schwarzbrauner Niederschlag).

Im Gegensatz zum 1,4-Diphenyl-3-methylbipyrazol, welches mit überschüssigem Essigsäureanhydrid leicht ein Acetylderivat liefert (vgl. Michaelis und Bender, a. a. O. S. 527), wird das Methylbenzylpyrazobenzotriazin (0,5 g) von siedendem Essigsäureanhydrid (20 ccm) im Lauf von 3 Stunden nicht verändert; denn wenn man in der erkalteten Masse das Essigsäureanhydrid durch kaltes Wasser zerstört, erhält man das Pyrazobenzotriazin unverändert wieder zurück (Mischschmelzpunkt).

Silbersalz des Methylbenzylpyrazobenzotriazins (?) (Diss. F. Meyer),



(?); $C_{17}H_{13}N_4Ag$ = 381,0.

Nach der Vorschrift, welche Michaelis und Bender (a. a. O. S. 527) für die Darstellung des Silbersalzes des 1,4-Diphenyl-3-methylbipyrazols geben, wurde eine Lösung von 2,0 g Methylbenzylpyrazobenzotriazin (1,0 Mol.) in 40 ccm Alkohol (D = 0,815) mit einer Lösung von 1,6 g Silbernitrat (1,29 Mol.) in 50 ccm Alkohol (D = 0,815) versetzt. Nach einigen Minuten begann die gelbbraune Lösung, sich zu trüben und eine zähe, braune bis schwarzbraune Masse abzuscheiden, die sich an den Gefäßwänden festsetzte. Die hiervon abgegossene Lösung schied im Laufe der nächsten 2—4 Stunden noch etwas orangerotes Öl ab. Die hiervon abgegossene, klare, orangegelbe Lösung schied über Nacht orangegelbe Nädelchen ab, welche abfiltriert, mit etwas Alkohol gewaschen und im Vakuumexsiccator über Kali getrocknet wurden. Ausbeute 40—70% der theoretischen. Das vor den Nadeln sich abscheidende, gelbrote Öl kann manchmal durch Reiben mit dem Glasstabe zum Erstarren gebracht werden, anscheinend aber auch dadurch, daß man es in Berührung mit der alkoholischen Mutterlauge etwa 4 Wochen lang bei Zimmertemperatur stehen läßt. Das rohe Silbersalz beginnt meist, bei etwa 130° etwas weich zu werden, und schmilzt zwischen 167° und 170° zu einer klaren, blutroten Flüssigkeit. Manchmal war das Rohprodukt direkt analysenrein (Analysen 1, 2, 4 und 5); unreine Proben wurden aus siedendem Alkohol (D = 0,815) umkrystallisiert (Analysen 3 und 6); für 1,0 g rohes Silbersalz war etwa 16 ccm Alkohol nötig; beim Erkalten krystallisierte 0,65 g wieder aus (orangegelbe Nädelchen).

1. 0,1609 g gaben 21,93 ccm N bei 26,2° und 746,6 mm.
2. 0,1508 g gaben 20,00 ccm N bei 22,5° und 750,8 mm.
3. 0,1638 g gaben 21,1 ccm N bei 15° und 753,5 mm.

4. 0,2802 g gaben 0,1042 g AgCl.
5. 0,3055 g gaben 0,1155 g AgCl.
6. 0,2000 g gaben 0,0580 g Ag.

Gef. ($C_{17}H_{18}N_4Ag$) f. N (14,71) +0,05; +0,02; +0,17; f. Ag (28,32) −0,33; +0,13; +0,68%.

Da das Silbersalz sich in heißer, verdünnter Salpetersäure nicht reichlich genug löst, wurde es zur Silberbestimmung (Analyse 4 und 5) eine halbe Stunde lang mit verdünnter Natronlauge am Rückflußkühler gekocht. Dann wurde mit verdünnter Salpetersäure angesäuert, das Silber mit verdünnter Salzsäure gefällt und noch einige Zeitlang erwärmt. Nach dem Erkalten wurde das durch Methylbenzylpyrazobenzotriazin (und dessen Zersetzungsprodukte?) verunreinigte Chlorsilber auf dem Filter gesammelt, mit heißem Wasser, heißem, verdünntem und dann mit heißem, absolutem Alkohol gründlich ausgewaschen, bis alle organischen Beimengungen entfernt waren. Dann wurde nach Verdrängung des Alkohols mit Wasser das Chlorsilber auf dem Filter mit Ammoniak und die geringe Menge durch das Licht ausgeschiedenen Silbers mit Salpetersäure gelöst und als Chlorsilber aus dem Filtrat in der gewöhnlichen Weise abgeschieden und gewogen.

Das Silbersalz schmilzt bei 169°—170° zu einer klaren, blutroten Flüssigkeit ohne Gasentwicklung. In siedendem Wasser ist das Salz fast unlöslich; die sehr schwach gelblich gefärbte Lösung reagiert neutral. In heißer, ziemlich konzentrierter Salpetersäure (D = ca. 1,3) löst es sich mit blutroter Farbe; beim Erkalten scheidet sich nichts aus; auf Zusatz von Salzsäure entsteht sofort reichliche Chlorsilberfällung. Merkwürdig ist der Unterschied im Verhalten des Methylbenzylpyrazobenzotrazins und seines Silbersalzes gegen Zinkstaub und Natronlauge. Kocht man Natronlauge mit Zinkstaub, bis die gewöhnlich auftretende, geringe Ammoniakentwicklung beendigt ist, und gibt nun etwas Methylbenzylpyrazobenzotriazin zu, so entwickelt sich kein Ammoniak (Lackmuspapier bleibt rot); aus dem Silbersalz entsteht unter denselben Bedingungen so viel Ammoniak, daß man es deutlich riechen kann. Enthielte das Silbersalz Silbernitrat in irgend einer Form, etwa nach der Formel $C_{17}H_{14}N_4 + AgNO_3$, so wäre die Ammoniakentwicklung mit Zinkstaub und Natronlauge leicht zu erklären; dann müßten aber auf ein Silberatom fünf Stickstoffatome kommen; die Analysen stimmen aber befriedigend auf das Verhältnis 1 Ag : 4 N.

Meinen Assistenten, den Herren Dr. Gert und Dr. E. Friederich, danke ich bestens für ihre Hilfe bei einigen der hier beschriebenen Versuche.

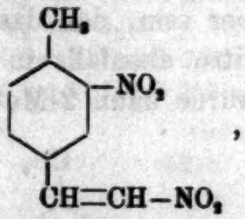
Über die Nitrierung der o-Methylzimtsäure;

von

Hartwig Franzen und **Walter Schneider** †.[1])

[Mitteilung aus dem chemischen Institut der Technischen Hochschule zu Karlsruhe.]

Für einen bestimmten Zweck gebrauchten wir größere Mengen 6-Nitro-2-methylbenzaldehyd; wir versuchten zunächst, diesen Körper auf demselben Wege zu erhalten, wie o-Nitrobenzaldehyd, nämlich durch Nitrieren von o-Methylzimtsäure und Oxydation der eventuell gebildeten 2-Methyl-6-nitrozimtsäure. Von Hanzlik und Bianchi[2]) ist schon die p-Methylzimtsäure mit dem Endzweck nitriert worden, die o-Nitro-p-methylzimtsäure zu gewinnen. Salpetersäure wirkte auf die Säure bei Temperaturen von 0°—15° nicht ein; Salpeter–Schwefelsäure lieferte anstatt einer Nitro-p-methylzimtsäure das 4-Methyl-3-1²-dinitrostyrol,



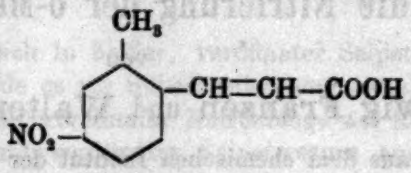
Rauchende Salpetersäure wirkt nun sehr leicht, schon bei 0°, auf o-Methylzimtsäure ein; das Reaktionsprodukt läßt sich durch Behandeln mit verdünntem Ammoniak in 2 Teile trennen. Aus dem ammoniaklöslichen Teil kann man durch Umkrystallisieren eine gut krystallisierende, in Alkohol schwer lösliche, hoch schmelzende Säure gewinnen, in welcher, wie die Analysen zeigen, eine Methylnitrozimtsäure vorliegt; diese

---

[1]) Mein lieber Schüler Walter Schneider aus Ettlingen in Baden fand in den schweren Kämpfen um Mörchingen den Heldentod für das Vaterland; zu seiner Erinnerung habe ich die vorliegende kleine Mitteilung, die ursprünglich in anderem Zusammenhange gebracht werden sollte, hier veröffentlicht.

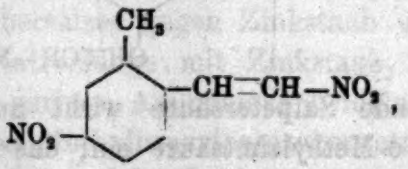
[2]) Ber. 32, 2287 (1899).

Säure liefert bei der Oxydation mit Permanganat neben 4-Nitrophtalsäure noch 2-Methyl-4-nitrobenzoesäure; daraus folgt, daß in der fraglichen Säure die 2-Methyl-4-nitrozimtsäure,



vorliegt.

Aus dem ammoniakunlöslichen Teil läßt sich ein gut krystallisierender, in Alkohol schwer löslicher Körper herausarbeiten, in welchem nach den Analysen ein Dinitrostyrol vorliegt. Nach Analogie mit den Befunden von Hanzlik und Bianchi und aus der Tatsache, daß der Körper bei der Oxydation 4-Nitrophtalsäure liefert, läßt sich schließen, daß das eine Nitro in der Seitenkette steht. Dem Körper kann, wie aus der Oxydation zu 4-Nitrophtalsäure hervorgeht, entweder die Konstitution eines 2-Methyl-5-1²-dinitrostyrols oder eines 2-Methyl-4-1²-dinitrostyrols zukommen. Da der in reinem Zustande herausgearbeiteten, schwerst löslichen Methylnitrozimtsäure die Konstitution einer 4-Nitro-2-methylzimtsäure zukommt, dürfte es wohl sicher sein, daß das schwerst lösliche Dinitrostyrol das eine Nitro ebenfalls in der 4-Stellung trägt; der fragliche Körper würde dann 2-Methyl-4-1²-dinitrostyrol,



sein.

Wie schon erwähnt, wurden aus dem Reaktionsgemisch nur die beiden schwerst löslichen Körper herausgearbeitet; die Ausbeuten an diesen sind herzlich schlechte; es ist wohl möglich, daß in den leicht löslichen Anteilen auch die gesuchte 6-Nitro-2-methylzimtsäure vorhanden ist; es dürfte jedoch nach den von uns gemachten Erfahrungen sehr schwierig sein, diesen Körper herauszuarbeiten, da mühevolle Krystallisationsversuche zu keinem Ziele führten. Der eingeschlagene Weg zur Gewinnung von 6-Nitro-2-methylbenzaldehyd erscheint deshalb aussichtslos.

Nitrierung der o-Methylzimtsäure.

15 g o-Methylzimtsäure werden in kleinen Mengen unter fortwährendem Rühren in 20 g durch Eis gekühlte, rauchende Salpetersäure eingetragen, wobei vollständige Lösung erfolgt. Die dunkelrote, salpetersaure Lösung wird dann auf 400 g Eis gegossen; das Reaktionsprodukt scheidet sich entweder als hellgelbe, flockige oder als lehmgelbe, schmierige Masse ab. Der Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und in feuchtem Zustande in verdünntes, kaltes Ammoniak eingetragen, wobei der größte Teil mit gelbbrauner Farbe in Lösung geht.

2-Methyl-4-1²-dinitrostyrol.

Die nicht in Lösung gegangenen Nitrokörper werden abgesaugt, getrocknet und mehrmals aus Alkohol oder Aceton umkrystallisiert. Das 2-Methyl-4-1²-Dinitrostyrol wird so in schmutzig gelben Nädelchen, die bei 163° unter heftiger Gasentwicklung zu einer gelbbraunen Flüssigkeit schmelzen, erhalten. Der Körper ist leicht löslich in siedendem Aceton, schwerer in siedendem Alkohol.

0,2306 g gaben 0,4398 g CO_2 und 0,0823 g H_2O.
0,2575 g gaben 0,4895 g CO_2 und 0,0910 g H_2O.
0,2055 g gaben 24,2 ccm N bei 21° und 753 mm.
0,2225 g gaben 25,9 ccm N bei 21° und 753 mm.

Berechnet für $C_9H_8O_4N_2$:		Gefunden:	
C	51,90	52,01	51,85 %
H	3,87	3,99	3,95 „
N	13,48	13,52	13,38 „ .

Die Ausbeuten sind außerordentlich schlecht; aus 150 g o-Methylzimtsäure wurde 50 g Ammoniakunlösliches erhalten, welches beim Umkrystallisieren 6,5 g Methyldinitrostyrol lieferte.

Oxydation des Methyldinitrostyrols.

6 g Methyldinitrostyrol wurden in 400 ccm siedendem Wasser suspendiert und so lange festes Permanganat eingetragen, als noch Entfärbung erfolgte; der geringe Überschuß an Permanganat wurde durch Alkohol zerstört, vom Manganschlamm abfiltriert und das Filtrat auf ein kleines Volumen eingedampft; nach dem Ansäuern wurde die klare Lösung ausgeäthert und und der Äther verdampft, wobei eine farblose, krystalline

Masse zurückblieb, die den Schmp. 160°—162° der 4-Nitrophtalsäure zeigte.

2-Methyl-4-Nitrozimtsäure.

Das Filtrat von dem Ammoniakunlöslichen wird angesäuert, die abgeschiedenen Nitrosäuren abgesaugt, gewaschen und getrocknet. Man erhält so aus 130 g o-Methylzimtsäure 86 g rohe Nitrosäuren. Diese werden nun so oft mit je $1^1/_2$ l Wasser ausgekocht, bis das Filtrat beim Erkalten nur noch geringe Mengen einer krystallinischen Abscheidung liefert; das ist nach ungefähr achtmaligem Auskochen der Fall. Der in Wasser sehr schwer lösliche Rückstand, 14 g, besteht aus roher 2-Methyl-4-nitrozimtsäure. Auch hier sind die Ausbeuten sehr schlecht. Zur weiteren Reinigung wird die Rohsäure zunächst mit Essigester ausgekocht, wobei noch reichliche Mengen dunkel gefärbter Körper in Lösung gehen, und dann aus Alkohol umkrystallisiert. Die 2-Methyl-4-nitrozimtsäure wird so in feinen, fast farblosen Nädelchen, die bei 256° schmelzen, erhalten. Der Körper ist verhältnismäßig schwer löslich in siedendem Alkohol, fast unlöslich in siedendem Wasser. Auch in Äther ist es sehr schwer löslich; 1 g löst sich in ungefähr 1,5 l kaltem Äther.

0,2405 g gaben 0,5070 g CO_2 und 0,0930 g H_2O.
0,2056 g gaben 0,4342 g CO_2 und 0,0803 g H_2O.
0,2214 g gaben 13,0 ccm N bei 19° und 758 mm.
0,1712 g gaben 10,0 ccm N bei 19° und 758 mm.

Berechnet für $C_{10}H_9O_4N$:		Gefunden:	
C	57,95	57,50	57,60 %
H	4,38	4,33	4,37 „
O	30,91	—	— „
N	6,76	6,84	6,81 „ .

Oxydation der Methylnitrozimtsäure.

5,5 g Methylnitrozimtsäure wurden in ungefähr 0,5 l siedender, ganz verdünnter Kalilauge gelöst und so lange festes Permanganat eingetragen, als noch Entfärbung erfolgte; ein geringer Überschuß an Permanganat wurde durch Alkohol zerstört und dann vom Manganschlamm abfiltriert. Das Filtrat wurde auf ein kleines Volumen eingedampft und angesäuert; hierbei fiel ein farbloser, krystalliner Niederschlag aus, der

abgesaugt und aus Wasser umkrystallisiert wurde; feine, fast farblose Nadeln, die bei 151°—152° schmolzen; der Schmelzpunkt und die Analysen zeigen, daß 2-Methyl-4-nitrobenzoesäure vorliegt.

0,1660 g gaben 11,1 ccm N bei 17° und 762 mm.

Berechnet für $C_8H_7O_4N$:		Gefunden:
N	7,74	7,88 %.

Das Filtrat von der 2-Methyl-4-nitrobenzoesäure wurde ausgeäthert, der Äther getrocknet und verdampft; es hinterblieb eine schwach gelbe, krystalline Masse, die bei 162° schmolz; der Schmelzpunkt und die Analyse zeigen, daß 4-Nitrophtalsäure vorliegt.

0,2265 g gaben 12,8 ccm N bei 16° und 762 mm.

Berechnet für $C_8H_5O_6N$:		Gefunden:
N	6,63	6,69 %.

Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Leipzig.

Photochemisches über Stilben und Phenylitaconsäureester;

von

Hans Stobbe.

Das Styrol und der Itaconsäureester

$CH_2{=}CH.C_6H_5$ und $CH_2{=}C(COOC_2H_5).CH_2.COOC_2H_5$

polymerisieren sich ohne Beisein von Lösungsmitteln[1]), insbesondere bei Belichtung zu zwei hochmolekularen Verbindungen, dem Metastyrol $(C_8H_8)_x$ und dem Polyitaconsäureester $(C_9H_{14}O_4)_x$.[2])

Da nun diese beiden Reaktionen, sowie die Reaktionsprodukte selbst, sehr viel verwandtes haben, war es angezeigt, das photochemische Verhalten möglichst vieler korrespondierender Derivate der beiden Monomeren zum Vergleich heranzuziehen. Ich wählte hierfür zunächst zwei Phenylderivate, das Stilben und den γ-Phenylitaconsäureester,

$C_6H_5.CH{=}CH.C_6H_5$ und $C_6H_5.CH{=}C(COOC_2H_5).CH_2.COOC_2H_5$.

[1]) Über das Verhalten in verschiedenen Lösungen soll später berichtet werden.

[2]) Dies. Journ. [2] 90, 343 (1914).

Stilben und Styrol.

Ciamician und Silber[1]) erhielten aus gepulvertem Stilben nach einjähriger Bestrahlung mit Sonnenlicht unter einer Glasglocke eine schwarze Masse, die zum größten Teile aus dem unveränderten Kohlenwasserstoffe, zum anderen Teile aus Benzoesäure und einem amorphen, harzigen, in Äther unlöslichen Körper bestand. Stoermer[2]) hat hingegen durch achttägige Bestrahlung mit Ultraviolettlicht eine gelbe Masse gewonnen, aus der er das Isostilben isolierte. Im langwelligen Lichte ist also eine Autooxydation, im kurzwelligen Lichte eine Isomerisation mit Sicherheit nachgewiesen. Ob daneben eine Polymerisation eingetreten, läßt sich nicht entscheiden, da das amorphe Produkt von Ciamician und Silber und die Nebenprodukte der Stoermerschen Reaktion nicht analysiert und nicht auf ihr Molekulargewicht geprüft worden sind. Wir müssen daher erst weitere Untersuchungen abwarten[3]), können aber heute schon sagen, daß die etwa aufzufindenden, spontanen Polymerisationsprodukte sich nur langsam und unvollkommen bilden werden. Die Polymerisationsreaktion tritt beim Stilben sehr in den Hintergrund.

Ganz im Gegensatze dazu steht das Styrol, dessen schnelle Polymerisierbarkeit durch eine große Reihe von Beobachtungen erwiesen ist.[4]) Wenn nun diese leichte spontane Veränderung lange Zeit hindurch als einzig verlaufende Photoreaktion gegolten hat, und wenn speziell Blyth und A. W. Hofmann[5]) jede Oxydation verneinten, so haben wir neuerdings doch erkannt, daß Styrol im Sonnenlicht in Formaldehyd und Benzaldehyd gespalten wird. Der Formaldehyd, der allerdings nur in ganz geringer Menge auftrat, wurde mit Sicherheit durch die sehr empfindliche Farbreaktion von Lebbin[6]) nachgewiesen.

Beim Stilben überwiegt die Autooxydation, beim Styrol die Polymerisation.

---

[1]) Ber. 36, 4266 (1904). [2]) Ber. 42, 4871 (1909).

[3]) Versuche Stilben, unter Vermeidung der Autoxydation, in Uviolgläsern in Stickstoffatmosphäre zu belichten, sind bereits im Gange.

[4]) Ann. Chem. 371, 259 (1909).

[5]) Ann. Chem. 53, 289 (1845). — Vgl. auch Scharling, Ann. Chem. 97, 187 (1856), der aus einer geringen Gewichtszunahme eines zuweilen belichteten Styrolpräparates auf eine Oxydation geschlossen hat.

[6]) Pharm. Ztg. 42, 18 (1897).

Phenylitaconsäureester und Itaconsäureester.

Der Phenylitakonsäureester erfährt im Laufe der Zeit Zustandsänderungen, die durch Molekulargewichtsbestimmungen und durch Refraktionsmessungen zu verfolgen sind. Als Ausgangsmaterial für unsere Versuche diente ein Präparat, das unter 20 mm Druck bei 195° siedete und das den Brechungsexponenten $N_C^{20°} = 1{,}52429$ hatte. Es wurde zur Hälfte in einem Quarzrohre vom Februar bis Juli 1912 im Freien mit Sonnenlicht bestrahlt, zur anderen Hälfte dicht daneben in absoluter Dunkelheit belassen. Die Molekulargewichtsbestimmungen des frisch destillierten und der beiden fünf Monate alten Esterpräparate in siedendem Benzol ergaben folgende Werte:

Frisch destillierter Ester.

I. 0,3050 g in 26,34 g Benzol gaben 0,125° Erhöhung.
II. 0,5644 g „ „ „ „ 0,225° „
III. 0,7906 g „ „ „ „ 0,300° „

	Berechnet für $C_{15}H_{18}O_4$	Gefunden: I.	II.	III.
M.-G.	262	252	259	272

Ester nach fünfmonatlicher Aufbewahrung im Dunkeln.

I. 0,2300 g in 19,39 g Benzol gaben 0,031° Erhöhung.
II. 0,2896 g „ 21,55 g „ „ 0,035° „

	Berechnet für $(C_{15}H_{18}O_4)_4$:	Gefunden: I.	II.
M.-G.	1048	1044	1048.

Ester nach einer Belichtung von 5 Monaten.

I. 0,2107 g in 19,39 g Benzol gaben 0,018° Erhöhung.
II. 0,1540 g „ 19,09 g „ „ 0,014° „

	Berechnet für $(C_{15}H_{18}O_4)_6$:	Gefunden: I.	II.
M.-G.	1572	1647	1572.

Aus diesen Daten folgt, daß der Phenylitakonsäureester schon im Dunkeln polymerisiert wird, daß hingegen das Licht diesen Vorgang stark beschleunigt. Aus den vier- bis sechsfachen Molekulargewichten auf das Vorliegen von Tetrameren und Hexameren zu schließen, ist nicht angängig. Es wird sich bei diesen Produkten vielmehr um Lösungen von Höherpolymeren in monomerem Ester handeln, die zufällig diese Werte ergeben haben. So viel steht aber fest, daß der Phenylitaconsäureester viel langsamer verändert wird als der Itakonsäure-

ester[1]), der bereits nach dreimonatiger Belichtung in ein Polymeres übergeht, dessen Molekulargewicht nicht mehr zu bestimmen war.[1]) Wir finden also bei diesen beiden Estern ähnliche Verschiedenheiten wie oben beim Stilben und Styrol, und können daher schließen, daß Verbindungen vom Typus Ar—CH=CH$_2$— der Polymerisation viel leichter anheimfallen, als Verbindungen mit der Gruppe Ar.CH=CH.R.

Die Refraktionsmessungen ergaben folgende Werte:

Tage seit der Destillation	Belichtungsversuch $N_C^{20°}$	Dunkelversuch $N_C^{20°}$
0	1,52429	1,52429
18	1,52394	—
26	1,52359	—
65	1,52325	1,52412
99	1,52204	1,52412
134	1,52204	—
145	1,52204	—
147	—	1,52394

Man erkennt auch hieraus die große Beschleunigung, die das Licht auf den Polymerisationsvorgang ausübt. Der belichtete Ester hat bereits nach 18 Tagen einen Exponenten, den der verdunkelte Ester erst nach 147 Tagen erreicht. Auch rein äußerlich gibt sich die stärkere Polymerisierung des belichteten Esters durch seine größere Viskosität kund. Ein Vergleich der Refraktionswerte des Phenylitakonsäureesters und des Itakonsäureesters lehrt aber, daß bei dem ersten die Werte bei fortschreitender Polymerisation fallen, beim zweiten dagegen steigen. Diese Tatsachen lassen darauf schließen, daß die beiden Polymerisationsvorgänge in struktureller Beziehung verschieden sein werden, daß also aus den beiden analogen Monomeren chemisch andersgeartete Polymere mit verschiedenen Bindungsverhältnissen entstehen. Um solche Beziehungen zwischen der Polymerisierbarkeit und der Konstitution zu ergründen, sind natürlich weit zahlreichere und umfassendere Untersuchungen erforderlich. Ich wollte an den hier besprochenen vier Verbindungen vorläufig nur zeigen, wie sehr verschieden sich analog konstituierte Verbindungen bei der spontanen Polymerisation verhalten können.

Den Herren Fritz Dünnhaupt und Alfred Lippold bin ich für ihre Mitarbeit zu bestem Danke verpflichtet.

[1]) Dies. Journ. [2] 90, 336 (1914).

Berichtigung.

Bd. 90, S. 96 Zle. 16 v. u. und S. 98 Zle. 19 v. u. lies Diolreihen statt Dimolreihen.

Register

für die zwei Bände des Jahrgangs

1914.

Journal für praktische Chemie. Neue Folge.

Band 89 und 90.

Autorenregister.

Bartels, G., s. W. Meigen u. G. Bartels.

Benrath, A., u. A. von Meyer, über die Einwirkung von Benzolkohlenwasserstoffen auf Phenanthrenchinon im Sonnenlicht **89**, 258.

Böcker, E., die Bestimmung des Kohlenwasserstoffgehaltes konzentrierter Citronenöle **89**, 199; die Citralbestimmung in konzentrierten Citronenölen **90**, 393.

Bredt, J., u. W. H. Perkin jun., über Epicampher (β-Campher) **89**, 209.

Brieger, R., u. W. Schulemann, über die Mercurierung einiger Naphtalinderivate. Ein Beitrag zur Lehre von der Teilbarkeit der Valenz **89**, 97.

Busch, M., zur Darstellung des Triphenyltriazols **89**, 552.

Busch, M., u. H. Lotz, zur Kenntnis der Hydrazincarbamide **90**, 257.

Busch, M., u. Chr. Schneider, zur Kenntnis der Hydrazidine **89**, 310.

Chur, M., s. K. Neundlinger u. M. Chur.

Cruikshanks, G. S., Reaktionsprodukte aus Benzalbenzoylessigester und cyklischen Ketonen bei Gegenwart von sekundären Basen oder Natriumäthylat **89**, 194; s. a. A. Schwyzer u. G. S. Cruikshanks.

Curtius, Th., Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg **89**, 1, 481, 508; **90**, 189, 223, 273, 275.

Curtius, Th., Hydrazide u. Azide organischer Säuren. 27. Abhandlung: Hydrazid und Azid der m-Nitro- u. der p-Bromhippursäure **89**, 481; 28. Abhandlung: Hydrazid und Azid der Laurinsäure, p-Nitro- und p-Chlorphenylessigsäure 508.

Deussen, E., Untersuchungen in der Mono- und Sesquiterpenreihe **90**, 318.

Diebel, C., s. A. Kötz und C. Diebel.

Dubsky, J. V., die Affinitätsabsättigung der Haupt- und Nebenvalenzen in den Verbindungen höherer Ordnung **90**, 61.

Fitzgerald, R., s. F. Reitzenstein u. R. Fitzgerald.

Franzen, H., u. W. Schneider, über die Nitrierung der o-Methylzimtsäure **90**, 547.

Gadamer, J., über das Isovalin. Ein Beitrag zur Lehre der Razemisation 90, 405.
Gutbier, A., u. M. Wißmüller, zur Kenntnis des vierwertigen Bleis 90, 491.

Halse, O. M., über einige höhere Benzolhomologe 89, 451.
Hauschka, R., über Anilidochinone. Einwirkung von α-Naphtochinon auf p-, m- und o-Amidobenzoesäure 90, 447.
Heiduschka, A., u. E. Rheinberger, ein Apparat zur fraktionierten Vakuumdestillation 90, 354.
Hinsberg, O., über Trimethylensulfid und seine Oxyde (Nachtrag) 89, 547; über β-Naphtolsulfid und Iso-β-naphtolsulfid. 1. Abhandlung 90, 345.

Klason, P., Versuch einer Theorie der Trockendestillation von Holz. I 90, 413.
Knoevenagel, E., über die katalytischen Wirkungen des Jods 89, 1.
Kötz, A., gleichzeitige Reduktion und Oxydation. 2. Abhandlung 90, 297; Alkyl-, Oximino-, Aminoderivate u. Diketone der Cyklohexanreihe. I. Abhandl. 90, 357.
Kötz, A., u. C. Diebel, die Spaltungserscheinungen bei Trichlormethyl-R-carbinolen 90, 297.
Kötz, A., u. E. Lemien, Aufbau von Terpenketonen $C_{10}H_{16}O$ aus Ketonen $C_9H_{14}O$ 90, 314; Alkylierung von Ketonen 90, 382.
Kötz, A., E. Nußbaum und E. Takens, Abkömmlinge des β-Methylhexanons 90, 357.
Kötz, A., und H. Schneider, Amidooxäthylbenzole 90, 136.
Kunckell, F., über einige neue Derivate des Indigos 89, 324.

Lemien, E., s. A. Kötz und E. Lemien.
Lippold, A., s. H. Stobbe u. A. Lippold.
Lotz, H., s. M. Busch u. H. Lotz.
Luther, M., s. R. Stollé und M. Luther.

Magidson, O. J., s. A. E. Tschitschibabin u. O. J. Magidson.
Mauthner, F., die Synthese der Depside der Pyrogallolcarbonsäure 89, 302.
Meigen, W., u. G. Bartels, die katalytische Reduktion ungesättigter Fettsäuren mittels Nickel u. Nickeloxyd 89, 290.
Meyer, A. von, s. A. Benrath u. A. von Meyer.
Meyer, E. von, Untersuchungen aus dem organ.-chem. Laboratorium der Techn. Hochschule zu Dresden 90, 1.
Meyer, E. von, neue Beiträge zur Kenntnis der dimolekularen Nitrile. I. Über Abkömmlinge des Iminopyrazols u. des Aminopyrazols 90, 1; II. Kondensation von Dinitrilen mit Säureestern 10; III. Abkömmlinge von β-Cyanchinolin 22; IV. Einwirkung verschiedener Säuren auf Dinitrile 29.
Meyer, J., über die in den niederschlesischen Steinkohlen eingeschlossenen Gase 90, 141.
Mohr, E., die carbaminsauren Salze als Zwischenprodukte beim Hofmannschen Abbau der Säureamide 89, 208; über Aminoalkylcrotonsäurenitrile u. Monoalkylacetessigsäurenitrile 90, 189; über 4-Alkyl-5-aminopyrazole 223; über Diazo- u. Azoverbindungen der Pyrazolreihe 90, 509.
Müller, E., zur Frage der Zusammensetzung des Berlinerblaus. Bemerkung zu der gleichnamigen Mitteilung von P. Woringer 89, 68; Berlinerblau und Turnbullsblau. IV. 90, 119.

Neundlinger, K., u. M. Chur, elektrolytische Oxydation cyklischer Ammoniumbasen II. 89, 466.
Nußbaum, C., s. A. Kötz, E. Nußbaum u. E. Takens.

Obermiller, Jul., die direkte Bildbildung der isomeren Nitrobenzolsulfonsäuren. Ein Beitrag zur Frage der „Selbstorientierung" eintretender Substituenten 89, 70.

Perkin jun., W. H., s. J. Bredt u. W. H. Perkin jun.

Pinnow, J., Chinon u. Natriumsulfit 89, 536.
Prins, H. J., zur Kenntnis der katalytischen Wirkung. Synthese einiger Chlorpropane u. ihrer Derivate 89, 414, 425; 90, 276.

Reich, S., Beitrag zur Theorie des Additionsvorganges bei ungesättigten Verbindungen 90, 177.
Reitzenstein, F., und R. Fitzgerald, über einige Azooxyverbindungen und die Einwirkung von Dinitrophenylpyridinchlorid auf sulfonierte Verbindungen 89, 271.
Rheinberger, E., s. A. Heiduschka u. E. Rheinberger.

Schneider, Chr., s. M. Busch u. Chr. Schneider.
Schneider, H., s. A. Kötz und H. Schneider.
Schneider, W., s. H. Franzen u. W. Schneider.
Schulemann, W., s. R. Brieger u. W. Schulemann.
Schwenk, E., zur Kenntnis der Gallussäure 90, 53.
Schwyzer, A., u. G. S. Cruikshanks, Reaktionsprodukte aus Benzolacetessigester u. cyklischen Ketonen in Gegenwart von sekundären Basen oder Natriumäthylat 89, 189.
Snessarew, A., Synthesen in der Reihe der α-Iminonitrile 89, 361; über den Mechanismus der Streckerschen Reaktion 372.
Stobbe, H., Mitteilungen aus dem chemischen Laboratorium der Universität Leipzig 89, 184, 189, 194, 329, 341; 90, 277, 551.
Stobbe, H., semicyklische 1,5-Diketone und bicyklische Ketonalkohole 89, 184; ungesättigte Säuren aus Cyklopentanon u. Bernsteinsäureester 89, 329; ungesättigte Säuren u. stereoisomere Lactonsäuren aus aktivem 1,3-Methylcyklohexanon u. Bernsteinsäureester 341; Photochemisches über Stilben u. Phenylitaconsäureester 90, 551.
Stobbe, H., u. A. Lippold, zur Photochemie des Phenylacetaldehyds; Bildung des Triphenylparaldehyds u. anderer Polymerer 90, 277; Einfluß des Lichtes auf die Polymerisation des Itaconsäureäthylesters 336.
Stollé, R., über Diphenylamidoessigsäure 90, 273.
Stollé, R., u. M. Luther, über Dimethyloxanilid 90, 275.
Suchanek, O., über die Einwirkung der drei isomeren Aminobenzoesäuren auf Benzo-, Tolu- u. p-Xylochinon 90, 467.

Takens, E., s. A. Kötz, E. Nußbaum u. E. Takens.
Tschelinzeff, W., über den Bau der magnesium-organischen Komplexe und den Mechanismus ihrer Bildung 89, 86.
Tschitschibabin, A. E., u. O. J. Magidson, über die Einwirkung der Phosphorsäure auf das Di-α-naphtylcarbinol 90, 168.

Wagner, H. E., über Vorgänge bei der Oxydation von Indigo 89, 377.
Wißmüller, M., s. A. Gutbier u. A. Wißmüller.
Woringer, P., zur Frage der Zusammensetzung des Berlinerblaus 89, 51.

Sachregister.

Abspaltung s. Additionsvorgang.
Acetessigsäurenitril C_4H_5ON.
Acetodinitril $C_4H_4N_2$.
Acetodinitriloxalsäure $C_6H_6O_5N_2$.
Aceton C_3H_6O.
Acetonoxalester $C_7H_{10}O_4$.
Acetophenon C_8H_8O.
Acettoluid $C_9H_{11}ON$.
Additionsvorgang, Beitrag zur Theorie des A.s bei ungesättigten Verbindungen (S. Reich) 90, 177; über den Additionsmechanismus 177; Transanlagerung 179; Mechanismus der Umlagerung geometrisch-isomerer Äthylenverbindungen durch chemische Agenzien 180; über Skraups Erklärung des Umlagerungsvorganges bei geometrisch-isomeren Körpern 184; über die chemischen Umlagerungsmittel 185; über den Mechanismus der Abspaltung von Halogen, Halogenwasserstoff usw. 186; über Addition an die dreifache Bindung 188.
Affinitätsabsättigung, die A. der Haupt- u. Nebenvalenzen in den Verbindungen höherer Ordnung (J. V. Dubsky) 90, 61.
Affinitätsreste s. Valenz.
Aktivierung s. Katalyse.
Aldehyde s. Trockendestillation.
Alkohole, Kondensation von Anilin mit A.n unter Bildung sekundärer u. tertiärer Amine (E. Knoevenagel) 89, 30; Kondensation von α- u. β-Naphtylamin mit A.n 34.
Allylaceton $C_6H_{10}O$.
Allylaminothiobiazolthiol $C_5H_7N_3S_2$.
4-Allyl-1-carbanilidothiosemicarbazid $C_{11}H_{14}ON_4S$.
4-Allyl-1-carbonthiomethylamidothiosemicarbazid $C_6H_{12}N_4S_2$.
4-Allyl-1-thiocarbamidothiosemicarbazid $C_5H_{10}N_4S_2$.
4-Allyl-1-thiocarbanilidothiosemicarbazid $C_{11}H_{14}N_4S_2$.
Aluminiumhalogenide, die katalytische Wirkung von A.n (H. J. Prins) 89, 425.
Ameisensäure s. Trockendestillation.
Ameisensäureäthylester $C_3H_6O_2$.
Amidonaphtoldisulfonsäure $C_{10}H_9O_7NS_2$.
Amidooxyäthylbenzole, über A. (A. Kötz u. H. Schneider) 90, 136.
Amine, Schwefelung aromatischer A. (E. Knoevenagel) 89, 11; Kondensationen zwischen Naphtolen und aromatischen A.n 16; Ammoniakabspaltung zwischen α-Naphtylamin und aromatischen A.n 20; Kondensation von Anilin mit Alkoholen unter Bildung sekundärer u. tertiärer A. 30; Kondensation von Ketonen mit aromatischen A.n 37; Kondensationen mit Nitrosodimethylanilin 49.
Aminoacetophenon C_8H_9ON.
Aminobenzaldehyd C_7H_7ON.
Aminobenzoesäure $C_7H_7O_2N$.
Aminocyklohexancarbonsäurenitril $C_7H_{12}N_2$.
Aminopyrazol $C_3H_5N_3$.
Ammoniumbasen, elektrolytische Oxydation cyklischer A.n (K. Neundlinger u. M. Chur) 89, 466.
Anile s. Benzophenon, Benzil, Benzoin, Fluorenon, Isatin.
Anilidochinone, über A. (R. Hauschka) 90, 447.
Anilin C_6H_7N.
Äthan C_2H_6.
Äthanol C_2H_6O.
Äthylbenzole s. Amidooxy-Äthylbenzole.
Äthylenverbindungen s. Additionsvorgang.

Atomgewichtskommission, Jahresbericht der internationalen A. für 1914 89, 93.
Azide s. Hydrazide.
Azobenzol $C_{12}H_{10}N_2$.
Azomethylthiazolin $C_6H_{12}N_4S_2$.
Azoverbindungen, über Diazo- u. A. der Pyrazolreihe (E Mohr) 90, 509.
Azoxyverbindungen, über einige A. (F. Reitzenstein u. R. Fitzgerald) 89, 271.

Benzalbenzoylessigester $C_{18}H_{16}O_3$.
Benzaldiacetessigester $C_{19}H_{24}O_6$.
Benzanilidimidchlorid $C_{13}H_{10}NCl$.
Benzazid $C_7H_5ON_3$.
Benzenylcarbamidophenylhydrazidin $C_{14}H_{14}ON_4$.
Benzenylpheny-p-tolylhydrazidin $C_{20}H_{19}N_3$.
Benzidinsulfondisulfonsäure $C_{12}H_{10}O_8N_2S_3$.
Benzil $C_{14}H_{10}O_2$.
Benzoacetodinitril $C_9H_8N_2$.
Benzoacetodinitriloxalsäure $C_{11}H_9O_3N_3$.
Benzochinon $C_6H_4O_2$.
Benzoine $C_{14}H_{12}O_2$.
Benzolhomologe, über einige B. (O. M. Halse) 89, 451.
Benzolkohlenwasserstoffe, über die Einwirkung von B.n auf Phenanthrenchinon im Sonnenlicht (A. Benrath u. A. von Meyer) 89, 258.
Benzophenon $C_{13}H_{10}O$.
Benzylaceton $C_{10}H_{12}O$.
Berichtigungen 89, 552; 90, 118, 276.
Berlinerblau, die Frage der Zusammensetzung des B.s (P. Woringer) 89, 51; Reaktion zwischen Ferrocyanid u. Ferrisalz 52; Untersuchung der Blaue auf ihre Spaltungsprodukte 59; Bemerkung zu dieser Mitteilung (E. Müller) 68; B. u. Turnbullsblau. IV (E. Müller). Gegenseitige Umwandlung 90, 119; einige Reaktionen des unlöslichen B.s 127; B. aus Natriumferrocyanid und Ferrichlorid 131.
Bernsteinsäure $C_4H_6O_4$.
Bisdiphenylazimethylen $C_{26}H_{20}N_2$.
Bis-n-undecylharnstoff $C_{25}H_{48}ON_2$.
Blei, zur Kenntnis des vierwertigen Bl.s (A. Gutbier u. M. Wißmüller) 90, 491.
Bornylen $C_{10}H_{16}$.
Bornylencarbonsäure $C_{11}H_{16}O_2$.
Bornylen-3-hydroxamsäure $C_{11}H_{17}O_2N$.
Brenztraubensäureester $C_5H_8O_3$.
Bromhippenylcarbaminsäure $C_9H_9O_3N_2Br$.
Bromhippenylphenylharnstoff $C_{15}H_{14}O_2N_2Br$.
Bromhippuranilid $C_{15}H_{13}O_2N_2Br$.
Bromhippurazid $C_9H_7O_2N_4Br$.
Bromhippurbenzoylhydrazid $C_{16}H_{14}O_3N_2Br$.
Bromhippurhydrazid $C_9H_{10}O_2N_2Br$.
p-Bromhippursäure $C_9H_8O_3NBr$.
Bromhippur-p-toluidid $C_{16}H_{15}O_2N_2Br$.

Camphancarbonsäure $C_{11}H_{18}O_2$.
β-Campher s. Epicampher.
Carbonylaminonaphtolsulfonsäure $C_{21}H_{14}O_9N_2S_2$.
1-Carbothioallylamidosemicarbazid $C_5H_{10}N_4S$.
Carvon $C_{10}H_{14}O$.
Caryophyllen $C_{15}H_{24}$.
Chinaldin $C_{10}H_9N$.
Chinolin s. Cyanchinolin.
Chinon $C_6H_4O_2$.
Chinonakridonanilidocarbonsäure $C_{20}H_{12}O_5N_2$.
Chinone s. Anilidochinone; Benzochinon, Toluchinon, Xylochinon.
Chloralabspaltung s. Spaltungserscheinungen.
p-Chlorbenzylamin C_7H_8NCl.
p-Chlorbenzylcarbaminsäure $C_8H_8O_2NCl$.
Chlormethane, die Aktivierung der Chl. usw. durch $AlCl_3$ (H. J. Prins) 89, 424.
Chloroformabspaltung s. Spaltungserscheinungen.
p-Chlorphenylessigsäureazid $C_8H_6ON_3Cl$.
p-Chlorphenylessigsäurehydrazid $C_8H_9ON_2Cl$.
Chlorpropan, Synthese einiger Chl.e u. ihrer Derivate (H. J. Prins) 89, 414; Hepta-Chl. 415; Okto-Chl. 416; Hepta-Chl. 417; Hexa-Chl.e 417; Penta-Chl. 421; Dibromtetra-Chl. 422.

Chlorwasserstoffabspaltung s. Spaltungserscheinungen.
Chromisalze, Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Hydroxoaquotetramin-Chr. (J. V. Dubsky) 90, 83; auf 1,2-Hydroxoaquodiäthylendiamin-Chr. 90; auf 1,6-Hydroxoaquodiäthylendiaminchromidithionat 94; auf Hydroxopentammin-Chr. 99; auf Dihydroxodiaquodiammin-Chr. 104.
Chromotropsäure s. Dioxynaphtalindisulfonsäure.
Citral s. Citronenöle.
Citronenöle, die Bestimmung des Kohlenwasserstoffgehaltes konzentrierter C. (E. Böcker) 89, 199; die Citralbestimmung in konzentrierten C.n (E. Böcker) 90, 393.
Crotonsäurenitril C_4H_5N.
Cyanchinolin $C_{10}H_6N_2$.
Cyanessigsäure $C_3H_3O_2N$.
Cyanketone, Ermittelung der Reaktionsdauer bei der Bildung von C.n (E. von Meyer) 90, 34.
Cyklohexanreihe, Alkyl-, Oximino-, Aminoderivate u. Diketone der C. (A. Kötz). 1. Abhandlung: Abkömmlinge des β-Methylhexanons 90, 357.
Cyklopentanon C_5H_8O.
Cyklopentantrion $C_5H_4O_3$.
Cyklopentenylbernsteinsäure $C_9H_{12}O_4$.
Cyklopentylidenbernsteinsäure $C_9H_{12}O_4$.
Cymol $C_{10}H_{14}$.

Depside, die Synthese der D. der Pyrogallolcarbonsäure (F. Mauthner) 89, 302.
Diamidodiphenylmethan $C_{13}H_{14}N_2$.
Diamidostilbendisulfonsäure $C_{14}H_{14}O_6N_2S_2$.
Diazoamidoverbindungen s. Aminopyrazol.
Diazoverbindungen, über D. u. Azoverbindungen der Pyrazolreihe (E. Mohr) 90, 509.
Di-p-bromhippenylharnstoff $C_{17}H_{16}O_3N_4Br_2$.
Dihydrocaryophyllen s. Caryophyllen.
Diiminotetrahydrothiobiazol $C_2H_4N_4S$.
Diketone, semicyklische 1,5-D. und bicyklische Ketonalkohole (H. Stobbe). 10. Abhandl. 89, 184; Synthesen mit Cypklopentanon 184; Versuche mit 3-Methylcyklohexanon 188.
Dimethylaminothiobiazol $C_4H_9N_4S$.
Dimethyloxanilid $C_{18}H_{18}O_2N_2$.
Dinaphtofluoren $C_{21}H_{14}$.
Dinaphtylamin $C_{20}H_{15}N$.
Di-α-naphtylcarbinol $C_{21}H_{16}O$.
Dinitrile s. Nitrile.
Dinitrobenzaldehyd $C_7H_4O_5N_2$.
Di-p-nitrobenzylharnstoff $C_{15}H_{14}O_5N_4$.
Di-m-nitrohippenylharnstoff $C_{18}H_{17}O_7N_5$.
Dinitrophenylpyridinchlorid $C_{11}H_8O_4N_3Cl$.
Diolsalze, Versuche zur Darstellung heterogener D. (J. V. Dubsky) 90, 95.
Dioxydiphenylamin $C_{12}H_{11}O_2N$.
Dioxynaphtalindisulfonsäure $C_{10}H_8O_8S_2$.
Diphenylamidoessigsäure $C_{14}H_{13}O_2N$.
Diphenylamin $C_{12}H_{11}N$.
Diphenyldihydrotriazolon $C_{14}H_{11}ON_3$.
Diphenyltetrazin $C_{14}H_{10}N_4$.
Diundecyl-N-aminotriazol $C_{24}H_{48}N_4$.

Eisen, benzolsulfonsaures E. (J. V. Dubsky) 90, 108; benzolsulfinsaures E. 110.
Elektrolytische Oxydation, e. O. cyklischer Ammoniumbasen II. (K. Neundlinger u. M. Chur) 89, 466.
Epiborneol $C_{10}H_{18}O$.
Epiborneolcarbonsäure $C_{11}H_{18}O_3$.
Epicampher $C_{10}H_{16}O$.
Epicamphocarbonsäure $C_{11}H_{16}O_3$.
Essigsäure s. Trockendestillation.

Ferrisalz s. Ferrocyanid.
Ferrocyanid, Reaktion zwischen F. u. Ferrisalz (P. Woringer) 89, 52.
Fettsäuren, die katalytische Reduktion ungesättigter F. mittels Nickel u. Nickeloxyd (W. Meigen und G. Bartels) 89, 290.
Fluorenon $C_{13}H_8O$.
Fumarsäure $C_4H_4O_4$.

Gallussäure $C_7H_6O_5$.
Gase, über die in den niederschlesischen Steinkohlen eingeschlossenen G. (J. Meyer) 90, 141.

Glykokoll $C_2H_5O_2N$.
Grignardsche Reaktion s. magnesiumorganische Komplexe.

Hexachloroplumbeate s. Blei.
Hippursäure $C_9H_9O_3N$.
Holzkohle, Holzsäure u. Holzspiritus s. Trockendestillation.
Hydrazide, H. u. Azide organischer Säuren (Th. Curtius). 27. Abhandlung: Hydrazid u. Azid der m-Nitro- u. p-Bromhippursäure 89, 481, 497; 28. Abhandlung: Hydrazid u. Azid der Laurinsäure, p-Nitro- und p-Chlorphenylessigsäure 508, 527.
Hydrazidin, zur Kenntnis der H.e (M. Busch u. Chr. Schneider) 89, 310; α- u. β-Benzenylphenyl-p-tolyl-H. 316; Benzenylphenyl-o-tolyl-H. 317; Benzoylmethylphenyl-H. 318; Benzenylcarbamidophenyl-H. 320.
Hydrazindicarbamide, zur Kenntnis der H. (M. Busch u. H. Lotz) 90, 257.
Hydrazindicarbonthioallylamid $C_8H_{14}N_4S_2$.
Hydrazindicarbonthiomethylamid $C_4H_{10}N_4S_2$.
Hydrolyse s. Spaltungserscheinungen.
Hydroxcamphan-3-carbonsäure $C_{11}H_{18}O_3$.
Hydroxoaquoverbindungen s. Chromi- u. Kobaltisalze.

Imesatin $C_8H_6ON_2$.
Iminoacetonitril $C_4H_5N_3$.
Iminodicyklohexancarbonsäurenitril $C_{14}H_{21}N_3$.
Iminodihydrothiobisazolthiol $C_6H_8H_3S_3$.
Iminodiisocapronitril $C_{12}H_{21}H_3$.
Iminonitrile, Synthesen in der Reihe der α-I. (A. Snessarew) 89, 361.
Iminopyrazolon $C_3H_5N_3$.
Indigo, über einige Derivate des I.s (F. Kunckell) 89, 324; 4,4'-Dimethyl-6,6'-dibrom-7,7'-diacetamino-I. 328; Monosulfonsäure des letzteren 328; über Vorgänge bei der Oxydation von I. (H. E. Wagner) 89, 377.
Isatin $C_8H_5O_2N$.
Isatinsäure $C_8H_7O_3N$.
Isoamylcarbinol $C_6H_{14}O$.
Isoamylchlormethan $C_6H_{13}Cl$.
Isoamylphenylmethan $C_{12}H_{18}$.
Isobutylchlormethan $C_5H_{11}Cl$.
Isobutylphenylmethan $C_{11}H_{16}$.
Isovalin $C_5H_{11}O_2N$.
Itaconsäure $C_5H_6O_4$.

Jod, über die katalytischen Wirkungen des J.s (E. Knoevenagel) 89, 1.

Katalyse, zur Kenntnis der katalytischen Wirkung (H. J. Prins) 89, 414; die katalytische Wirkung von Aluminiumhalogeniden 425; Berichtigung hierzu 90, 276; über die katalytischen Wirkungen des Jods (E. Knoevenagel) 89, 1. — Katalyse s. a. Nickel. — Autokatalytischer Prozeß s. Itaconsäure.
Ketonalkohole, semicyklische 1,5-Diketone u. bicyklische K. (H. Stobbe). 10. Abhandlung 89, 184.
Ketone, Kondensation von K.n mit aromatischen Aminen (E. Knoevenagel) 89, 37; Reaktionsprodukt aus Benzalbenzoylessigester und cyklischen K.n bei Gegenwart von sekundären Basen oder Natriumäthylat (G. S. Cruikshanks) 89, 194; Aufbau von Terpen-K.n $C_{10}H_{16}O$ aus K. $C_9H_{14}O$ (A. Kötz u. E. Lemien) 90, 314; Alkylierung von K.n (A. Kötz und E. Lemien) 90, 382; Alkylierung mittels β-K.-oxalestern 382; Ortsbestimmung des Eintritts der -CO-COOR-Gruppe in gemischte K. 384.
Kobaltisalze, Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Hydroxoaquotetrammin-K. (J. V. Dubsky) 90, 81; auf 1,2-Hydroxoaquodiäthylendiamin-K. 84; auf 1,6-Hydroxoaquodiäthylendiamin-K. 88; Einw. von kons. wäßrigem Ammoniak auf Octammindioldikobaltichlorid 98; Einw. von Essigsäureanhydrid auf Hydroxoaquodipyridindiaminkobaltidithionat 105; Versuche mit Hydroxonitrotetrammin-K.n 106.
Kohlensäureausbrüche s. Steinkohlen.
K-Säure s. Amidonaphtoldisulfonsäure.

Laurinsäureamid $C_{12}H_{25}ON$.
Laurinsäureanilid $C_{18}H_{29}ON$.
Laurinsäureazid $C_{12}H_{23}ON_3$.
Laurisäurehydrazid $C_{12}H_{26}ON_2$.
Lichtpolymerisation s. Photochemie.

Magnesiumorganische Komplexe, über den Bau der m. K. u. den Mechanismus ihrer Bildung (W. Tschelinzeff) 89, 86.
Mercurierung, über die M. einiger Naphtalinderivate (R. Brieger u. W. Schulemann) 89, 97; Darstellungsmethoden 130; analytische Methoden 131; M. des β- u. α-Naphtols 132; M. der Schäfferschen Säure 136; M. der 1,4- u. 1,5-Naphtolsulfonsäure 138, 139; M. von β- u. α-Naphtylamin 140, 141; M. der Naphtylamin-6-sulfonsäure 142; M. der Mono- u. Dimethylamidonaphtalinsulfonsäure 150; M. der Naphtionsäure 151; M. der 1,5-Naphtylaminsulfonsäure 153; M. der Naphtalinsulfonsäure 154; Versuche zur M. von 1-8-Amidonaphtol-4-6-disulfonsäure (K-Säure) 155; Versuche zur M. der Chromotropsäure 175; Vers. zur M. von Carbonyl-2-5-Aminonaphtolsulfonsäure 175; M. der β-Oxynaphtoesäure 176.
Mesitylen C_9H_{12}.
N-Methylakridon $C_{14}H_{11}ON$.
Methylaminothiobiazolthiol $C_3H_5N_3S_2$.
Methyläthylessigsäure $C_5H_{10}O_2$.
Methylcyklohexanon $C_7H_{12}O$.
Methylcyklohexylidenbernsteinsäure $C_{11}H_{16}O_4$.
Methylhydrazin CH_6N_2.
N-Methylnaphtochinolon $C_{14}H_{11}ON$.
N-Methylpyridon C_6H_7ON.
1-Methylthiazolyl-4-phenylsemicarbazid $C_{11}H_{14}ON_4S$.
1-Methylthiazolylthiosemicarbazid $C_5H_{10}N_4S_2$.
N-Methyltoluchinolon $H_{11}H_{11}ON$.
o-Methylzimtsäure s. Zimtsäure.

Naphtalinderivate, über die Mercurierung einiger N. (R. Brieger u. W. Schulemann) 89, 97; die Reaktionsfähigkeit der N. 118; der Einfluß der Amido- u. der Hydroxylgruppe 118; der Einfluß der Sulfonsäuregruppe 122; Einfluß der Sulfonsäuregruppe in Verbindung mit der Amidogruppe 124; der Einfluß der methylierten Amidogruppe 129.
Naphtalinsulfonsäure $C_{10}H_8O_3S$.
Naphtil s. Benzophenon, Benzil, Benzoin, Isatin.
Naphtionsäure $C_{10}H_9O_3NS$.
Naphtochinon $C_{10}H_6O_2$.
Naphtochinonanilidocarbonsäure $C_{17}H_{11}O_4N$.
Naphtol $C_{10}H_8O$.
β-Naphtolazofarbstoffe s. Aminopyrazol.
Naphtolmonosulfonsäure $C_{10}H_8O_4S$.
Naphtolsulfid $C_{20}H_{14}O_2S$.
Naphtylamin $C_{10}H_9N$.
Naphtylaminsulfonsäure $C_{10}H_9O_3NS$.
Naphtylarylamine, Darstellung sekundärer N. durch Kondensationen zwischen Naphtolen u. aromatischen Aminen (E. Knoevenagel) 89, 16.
Nickel, die katalytische Reduktion ungesättigter Fettsäuren mittels N. u. Nickeloxyd (W. Meigen u. G. Bartels) 89, 290.
Nickelcarbonyl, Bildung von N. (W. Meigen u. G. Bartels) 89, 298.
Nitrile, neue Beiträge zur Kenntnis der dimolekularen N. (E. von Meyer). I. Über Abkömmlinge des Iminopyrazolons u. des Aminopyrazols 90, 1. II. Kondensation von Di-N.n mit Säureestern 10. III. Abkömmlinge von β-Cyanchinolin 22. IV. Einwirkung verschiedener Säuren auf Di-N. 29; über Aminoalkylcrotonsäure-N. und Monoalkylacetessigsäure-N. (E. Mohr) 90, 189.
Nitrobenzolsulfonsäure $C_6H_5O_5NS$.
Nitrobenzylamin $C_7H_8O_2N_2$.
p-Nitrobenzylcarbaminsäure $C_9H_9O_4N_2$.
m-Nitrohippenylcarbaminsäure $C_9H_9O_5N_2$.
m-Nitrohippenylphenylharnstoff $C_{15}H_{14}O_4N_4$.
m-Nitrohippenyl-p-tolylharnstoff $C_{16}H_{16}O_4N_4$.
m-Nitrohippuranilid $C_{15}H_{12}O_4N_2$.
m-Nitrohippurazid $C_9H_7O_4N_5$.
m-Nitrohippurhydrazid $C_9H_{10}O_4O_4$.
m-Nitrohippursäure $C_9H_8O_5N_2$.
m-Nitrohippur-p-toluid $C_{16}H_{15}O_4N_3$.

m-Nitrohippurylaminoessigsäure $C_{11}H_{11}O_6N_3$.
p-Nitrophenylessigsäureazid $C_8H_6O_3N_4$.
p-Nitrophenylessigsäurehydrazid $C_8H_9O_3N_3$.
Nitrosodimethylanilin $C_8H_{10}ON_2$.
Nopinon $C_9H_{14}O$.

Organo-Mercuriverbindungen s. Mercurierung.
„Orientierungserscheinung", ein Beitrag zur Frage der „Selbstorientierung" eintretender Substituenten (J. Obermiller) 89, 70.
Oxybenzoesäure $C_7H_6O_3$.
Oxycarbonsäuren, Einwirkung von α-O. auf Dinitrile (E. von Meyer) 90, 43.
Oxydation, gleichzeitige Reduktion u. O. (A. Kötz). 2. Abhandlung 90, 297.
Oxynaphtoesäure $C_{11}H_8O_3$.

Papaverin $C_{20}H_{21}O_4N$.
Paraconsäure $C_5H_6O_4$.
Pech s. Trockendestillation.
Phenanthren $C_{14}H_{10}O_2$.
Phenazin $C_{12}H_8N_2$.
Phenylacetaldehyd C_8H_8O.
Phenylendiamin $C_6H_8N_2$.
Phenoxylessigester $C_{10}H_{12}O_3$.
Phenyliminopyrazolon $C_9H_9N_3$.
Phenylitaconsäureester s. Itaconsäure.
Phenylnaphtylamin s. Naphtylamin.
Photochemie, zur Ph. des Phenylacetaldehyds; Bildung des Triphenylparaldehyds u. anderer Polymerer (H. Stobbe u. A. Lippold) 90, 277; photochemische Nachwirkung 290; Einfluß des Lichtes auf die Polymerisation des Itaconsäureäthylesters 336; Photochemisches über Stilben u. Phenylitaconsäureester (H. Stobbe) 551.
Pimelinsäure $C_7H_{12}O_4$.
Plumbeate s. Blei.
Polymerisation s. Photochemie.
Propan s. Chlorpropan.
Propionylketophenylparakon $C_{12}H_{12}O_4$.
Propylchlormethan C_4H_9Cl.
Propylen C_3H_6.
Propylen-ψ-thioharnstoff $C_4H_8N_2S$.
Propylphenylmethan $C_{10}H_{14}$.
Pseudocumol C_9H_{12}.
Pyrazobenzotriazin $C_9H_6N_4$.
Pyrazolreihe, über Diazo- u. Azoverbindungen der P. (E. Mohr) 90, 509.
Pyridin C_5H_5N.
Pyridon s. Methylpyridon.
Pyrogallolcarbonsäure $C_7H_6O_5$.
Pyrrolon C_4H_5ON.

Quecksilber, der Einfluß des elektronegativen Radikals auf die Haftfestigkeit des Qu. (R. Brieger u. W. Schulemann) 89, 108.
Quecksilberverbindungen s. Mercurierung.

Radikal, der Einfluß des elektronegativen R.s auf die Haftfestigkeit des Quecksilbers (R. Brieger u. W. Schulemann) 89, 108.
Razemisation s. Isovalin.
Reduktion, gleichzeitige R. u. Oxydation (A. Kötz). 2. Abhandlung 90, 297.
Restaffinität s. Valenz.

Sabinaketon $C_9H_{14}O$.
Säureamide, die carbaminsauren Salze als Zwischenprodukte beim Hofmannschen Abbau der S. (E. Mohr) 89, 208.
Schäffersche Säure, Mercurierung der Sch. S. (R. Brieger und W. Schulemann) 89, 136.
Schwefelung s. Amine.
Spaltungserscheinungen, die Sp. bei Trichlormethyl-R-carbinolen (A. Kötz u. C. Diebel) 90, 297.
Steinkohlen, über die in den niederschlesischen St. eingeschlossenen Gase (J. Meyer) 90, 141.
Stilben $C_{14}H_{12}$.
Streckersche Reaktion, über den Mechanismus der St. R. (A. Snessarew) 89, 372.
Styrol C_8H_8.

Terpenketone, Aufbau von T.n $C_{10}H_{16}O$ aus Ketonen $C_9H_{14}O$ (A. Kötz u. E. Lemien) 90, 314.
Terpenreihe, Untersuchungen in der Mono- u. Sesqui-T. (E. Deussen) 90, 318.
Tetrahydro-m-tolylbernsteinsäure $C_{11}H_{16}O_4$.
Tetranaphtyläthylen $C_{42}H_{28}$.

Thiodiphenylamin $C_{12}H_9NS$.
Tolile s. Benzophenon, Benzil, Benzoin.
p-Toluacetodinitril $C_{10}H_{10}N_2$.
Toluacetodinitrilsäure $C_{12}H_{10}O_3N_2$.
Toluchinon $C_7H_6O_2$.
Toluidin C_7H_9N.
Toluol C_7H_8.
Tolylhydrazin $C_7H_{10}N_2$.
p-Tolyliminopyrazolon $C_{10}H_{11}N_3$.
Tolylnaphtylamin s. Naphtylamin.
Transanlagerung s. Additionsvorgang.
Trichlormethyl-R-carbinole, die Spaltungserscheinungen bei T. (A. Kötz und C. Diebel) 90, 297; R = phenyl 299, 303; R = cyan 299, 300, 306; R = carbiminoxalkyl 300; R = carboxyl 302, 313; R = carboxyäthyl 302, 313.
Trichlormethylcarboxäthylcarbinol $C_7H_{11}O_3Cl_3$.
Trichlormethylcyanacetylcarbinol $C_5H_4O_2NCl_3$.
Trichlormethylphenylcarbinol $C_8H_7OCl_3$.
Trichlormilchsäure $C_3H_3O_3Cl_3$.
Trimethoxybenzanilid $C_{16}H_{17}O_4N$.
Trimethylendisulfonsulfoxyd $C_3H_6O_5S_3$.
Trimethylentrisulfid $C_3H_6S_3$.
Trimethylentrisulfoxyd $C_3H_6O_3S_3$.
Trimethylpyrogalloyloxybenzoesäure $C_{17}H_{16}O_7$.
Trimethylpyrogalloyl-2-oxy-3-naphtoesäure $C_{21}H_{16}O_7$.
Trimethylpyrogalloylvanillinsäure $C_{18}H_{16}O_8$.
Triphenylparaldehyd s. Phenylacetaldehyd.
Triphenyltriazol $C_{20}H_{15}N_3$.
Triphenyltriazolon $C_{20}H_{15}ON_3$.
Trockendestillation, Versuch einer Theorie der Tr. von Holz. I. (P. Klason) 90, 413.
Turnbullsblau s. Berlinerblau.

Umlagerung s. Additionsvorgang.
Undecylamin $C_{11}H_{25}N$.
n-Undecylcarbaminsäure $C_{12}H_{25}O_2N$.

Vakuum, Kathodenlicht-Vakuum s. Trockendestillation.
Vakuumdestillation, ein Apparat zur fraktionierten V. (A. Heiduschka u. E. Rheinberger) 90, 354.
Valenz, ein Beitrag zur Lehre von der Teilbarkeit der V. (R. Brieger u. W. Schulemann) 89, 97; die Affinitätsabsättigung der Haupt- u. Neben-V.en in den Verbindungen höherer Ordnung (J. V. Dubsky) 90, 61; s. a. Additionsvorgang.
Valenzisomerie, zur Frage der V. bei heterogenen Halogenverbindungen (J. V. Dubsky) 90, 111.
Vanillinsäure $C_8H_8O_4$.
Verkohlung u. Verkohlungsgase s. Trockendestillation.

Xanthogensäure, dreiwertige Metallsalze der X. (J. V. Dubsky) 90, 116.
Xylochinon $C_8H_8O_2$.
Xylol C_8H_{10}.

Zimtsäure $C_9H_8O_2$.

Formelregister.

C_1-Gruppe.

CH_6N_2 Methylhydrazin, M. u. Benzanilidimidchlorid (M. Busch u. Chr. Schneider) 89, 317.

C_2-Gruppe.

C_2H_6 Äthan, Derivate des Phenyl-1-amino-1-Ä.s (A. Kötz u. H. Schneider) 90, 137.

— 2 II —

C_2H_6O Äthanol, Reduktion des Phenyl-1-oximino-1-Ä.s-2 (A. Kötz und H. Schneider) 90, 136; Phenyl-1-amino-1-Ä.-2 138; Phenyl-1-benzoylamino-1-Ä. 139; Acetat des letzteren 139; Phenyl-1-dichloracetylamino-Ä.-2 140.

— 2 III —

$C_2H_3N_3S_2$ Iminodihydrothiobiazolthiol (M. Busch u. H. Lotz) 90, 259; Benzylverbindung des I.s 260.

$C_2H_4N_4S$ Diiminotetrahydrothiobiazol (M. Busch u. H. Lotz) 90, 260; Azoverbindung 261.

$C_2H_5O_2N$ Glykokoll, Hippursäure aus Benzazid u. Gl. (Th. Curtius) 89, 497.

C_3-Gruppe.

C_3H_6 Propylen, Hexachlor-Pr.e (H. J. Prins) 89, 416, 422; Pentachlor-Pr. 419; Tetrachlor-Pr. 421; Einwirkung von Kupferbronze auf Hexachlor-Pr. 422.

— 3 II —

$C_3H_4N_2$ Iminopyrazolon, über Abkömmlinge des I.s (E. von Meyer) 90, 1; p-Tolyl-I. 2; 5-Phenyl-3-I. 8.

Aminopyrazol, über Abkömmlinge des A.s (E. von Meyer) 90, 1; über 4-Alkyl-5-A.e (E. Mohr) 90, 223; 1-Phenyl-3,4-dimethyl-5-A. 228; Salze und andere Derivate des 1-Phenyl-3,4-dimethyl-5-A. 232; 1-Phenyl-3-methyl-4-äthyl-5-A. 239; Silbernitratverbindungen des 1-Phenyl-3-methyl-4-äthyl-5-A.s 244; Benzoylderivat des 1-Phenyl-3-methyl-4-äthyl-5-A.s 247; 1-Phenyl-3 methyl-4-n-propyl-5-A. 248; Benzoylderivat des letzteren 249; 1-Phenyl-3-methyl-4-benzyl-5-A. 252; Benzoylderivat des letzteren 256; Diazotierung des 1-Phenyl-3,4-dimethyl-5-A.s (E. Mohr) 90, 521;

Überführung in den β-Naphtolazofarbstoff u. in die Diazoamidoverbindung 523; in das Dimethylpyrazobenzotriazin 526; Diazotierung des 1-Phenyl-3-methyl-4-äthyl-5-A.s 532; Überführung in den β-Naphtolazofarbstoff u. in die Diazoamidoverbindung 533; in das Methyläthylpyrazobenzotriazin 535; Diazotierung des 1-Phenyl-3-methyl-4-n-propyl-5-A.s 536; Überführung in den β-Naphtolazofarbstoff und in die Diazoamidoverbindung 537; Diazotierung des 1-Phenyl-3-methyl-4-benzyl-5-A.s 535; β-Naphtolazofarbstoff 540; Diazoamidoverbindung 541.

C_3H_6O Aceton, Bildung von Allyl-A. (A. Kötz u. E. Lemien) 90, 388; Benzyl-A. 389.

$C_3H_6O_2$ Ameisensäureäthylester, Kondensation von A. mit Acetodinitril (E. von Meyer) 90, 12; mit p-Toluacetodinitril 14.

$C_3H_6S_3$ Trimethylentrisulfid, über Tr. und seine Oxyde (Nachtrag) (O. Hinsberg) 89, 547.

— 3 III —

$C_3H_3O_2N$ Cyanessigsäure, Acetodinitril u. C. (E. von Meyer) 90, 41.

$C_3H_3O_3Cl_3$ Trichlormilchsäure, Imidoätherchlorhydrat der Tr. (A. Kötz u. C. Dietel) 90, 307; Amid der Tr. 310; Bildung von Dichloracetaldehyd aus dem Natriumsalz der Tr. 311; aus Acetyl-Tr. 313; Überführung des Ätheresters der Tr. in β-Dichlor-α-oxäthylacrylsäureester 313.

$C_3H_3N_3S_2$ Methylaminothiobiazolthiol (M. Busch u. H. Lotz) 90, 263; Disulfid 263.

$C_3H_6O_3S_3$ Trimethylentrisulfoxyd, isomeres Tr. (O. Hinsberg) 89, 549; Verhalten des β-Tr.s beim Umkrystallisieren 551.

$C_3H_6O_5S_3$ Trimethylendisulfonsulfoxyd (O. Hinsberg) 89, 547.

C_4-Gruppe.

$C_4H_4O_4$ Fumarsäure, Monolacton der 1-Oxycyklopentyl-F. (H. Stobbe) 89, 338; Monolacton der 3-Methyl-1-oxycyklohexyl-F. 351.

C_4H_5N Crotonsäurenitril, über Aminoalkyl-C.e (E. Mohr) 90, 189; Aminomethyl-C. 195; Amino-n-propyl-C. 208; Aminoallyl-C. 211; Aminobenzyl-C. 212.

$C_4H_5N_3$ Iminoacetonitril, Tetramethyl-α-I. (A. Snessarew) 89, 363; N-Benzylphenyl-I. 368.

$C_4H_6O_4$ Bernsteinsäure, Dinitrile u. B. (E. von Meyer) 90, 42; ungesättigte Säuren aus Cyklopentanon und Ester der B. (H. Stobbe) 89, 329; Ausführung der Synthese 334; Cyklopentyliden-B. 336; Bildung eines Monolactons der β-Brom-β-(1-oxycyklopentyl)-B. 337; ungesättigte Säuren u. stereoisomere Lactonsäuren aus aktivem 1,3-Methylcyklohexanon u. Ester der B. 341; Ausführung der Synthese 347; 3-Methylcyklohexyliden-B. 348; Bildung eines Monolactons der β-Brom-β-(3-Methyl-1-oxycyklohexyl)-B. 350; Tetrahydro-m-tolyl-B. 358.

$C_4H_6N_2$ Acetodinitril, Kondensation von A. mit Ameisenester (E. von Meyer) 90, 12; N-Phenylformyl-A. 13; Formylbenzo-A. 13; α-Phenoxylacetyl-A. 15; Äthoxallyl-A. 18; Kondensation

von A. mit o-Aminoacetophenon (E. von Meyer) 90, 24; mit o-Aminobenzaldehyd 27; A. u. Cyanessigsäure 41; A. u. Bernsteinsäure 42.

C_4H_9Cl Propylchlormethan, Darst. von Methyläthyl-n-Pr. (O. M. Halse) 89, 452; Methyldi-n-Pr. 453; Äthyldi-n-Pr. 456; Tri-n-Pr. 459; Isobutyl-n-Pr. 459.

— 4 III —

C_4H_5ON Pyrrolon, 3-Phenyl-5-tolyl-2-P. (E. von Meyer) 90, 47; 2,5-Diphenyl-4-cyan-3-P. 48; Acetylderivat des letzteren 49; Phenylhydrazon 49; Oxim 50; Diphenyl-P. 50; Diphenylcarbamino-P. 50; 2-Methyl-5-phenyl-4-cyan-3-P. 51; Acetylderivat 51; 2-Methyl-5-phenyl-3-P. 52.

Acetessigsäurenitril, über Monoalkyl-A.e (E. Mohr) 90, 189; Methyl-A. 198; Diäthylamin u. Methyl-A. 201; Piperidin u. Methyl-A. 202; Semicarbazon des Methyl-A.s 202; Äthyl-A. 203; Semicarbazon des Äthyl-A.s 207; n-Propyl-A. 208; Semicarbazon des n-Propyl-A.s 210; Allyl-A. 211; Semicarbazon des Allyl-A.s 212; Benzyl-A. 212; Einwirkung von Hydroxylamin auf Benzyl-A. 221; Semicarbazon des Benzyl-A. 222; Benzylphenylhydrazon des Äthyl-A.s 236; Phenylhydrazon des Äthyl-A.s 237; Phenylhydrazon des n-Propyl-A.s 247; Phenylhydrazon des Allyl-A.s 250; Phenylhydrazon des Benzyl-A.s 250.

$C_4H_6N_2S$ Propylen-ψ-thioharnstoff (M. Busch u. H. Lotz) 90, 272; Nitrit des Pr.s 273.

$C_4H_6N_4S$ Dimethylaminothiobiazol (M. Busch u. H. Lotz) 90, 263.

$C_4H_{10}N_4S_2$ Hydrazindicarbonthiomethylamid (M. Busch u. H. Lotz) 90, 262.

C_5-Gruppe.

$C_5H_4O_3$ Cyklopentantrion, Bildung von Dimethyl-C. (A. Kötz und E. Lemien) 90, 390; Lactonbildung aus letzterem 391; Reduktion des Lactons 391; Methyl-C. 391.

C_5H_5N Pyridin, Bildung von Dimethylcyanoxy-P. (E. von Meyer) 90, 42; Ditolylcyanoxy-P. 42, 52; Diphenylcyanäthoxy-P. 44, 46; Diphenylcyanoxy-P. 45; Diphenyloxy-P. 46.

$C_5H_6O_4$ Paraconsäure, Bildung einer Brom-P. (Monolacton der β-Brom-β-(1-oxycyklopentyl)-bernsteinsäure) (H. Stobbe) 89, 337; Verhalten der Brom-P. gegen siedendes Wasser. Gewinnung einer Aconsäure 338; Darstellung der P. 338; Bildung einer Brom-P. 350; Verhalten der Brom-P. gegen Wasser. Bildung einer Aconsäure 351; Darstellung von drei stereoisomeren P.n 354; Reduktion der Aconsäure 357.

Itaconsäure, Einfluß des Lichtes auf die Polymerisation des Äthylesters der I. (H. Stobbe u. A. Lippold) 90, 336; Polyester der I. 343; Photochemisches über den Ester der Phenyl-I. (H. Stobbe) 551, 553.

C_5H_8O Cyklopentanon, Synthese eines Diketoncarbonsäureesters mit C. (H. Stobbe) 89, 184; Benzalacetessigester und C. (A. Schwyzer u. G. S. Cruikshanks) 89, 189; C. und Benzalbenzoylessigester (G. S. Cruikshanks) 89, 196; ungesättigte Säuren aus C. u. Bernsteinsäureester (H. Stobbe) 89, 329; Ausführung der Synthese 334.

$C_5H_8O_3$ Brenztraubensäureester. Überführung von Acetonoxalester in Methylacetyl-B. (A. Kötz u. E. Lemien) 90, 386; Äthylacetyl-B. 387; Propionyl-B. 390; Kondensation des letzteren zum Methylcyklopentantrion 391; Kondensation des Propionyl-B.s zu Propionylketophenylparacon 392.

$C_5H_{10}O_2$ Methyläthylessigsäure, Darstellung der Brom-M. aus l-Isovalin (J. Gadamer) 90, 410; Darstellung der α-Oxy-M. aus l-Isovalin 411.

$C_5H_{11}Cl$ Isobutylchlormethan, Darst. von Methyldi-I. (O. M. Halse) 89, 458.

— 5 III —

$C_5H_7N_3S_2$ Allylaminothiobiazolthiol (M. Busch u. H. Lotz) 90, 267, 269.

$C_5H_{10}N_4S$ 1-Carbothioallylamidosemicarbazid (M. Busch u. H. Lotz) 90, 270; Umlagerung des 1-C. in 1-Methylthiazolsemicarbazid 271.

$C_5H_{10}N_4S_2$ 4-Allyl-1-thiocarbamidothiosemicarbazid (M. Busch und H. Lotz) 90, 270.

1-Methylthiazolylthiosemicarbazid (M. Busch u. H. Lotz) 90, 270.

$C_5H_{11}O_2N$ Isovalin, über das l.; ein Beitrag zur Lehre der Razemisation (J. Gadamer) 90, 405; Formyl-I. 407; Abspaltung der Formylgruppe 409; Darstellung der Methyläthylbromessigsäure aus l-I. 410; Darstellung der α-Oxymethyläthylessigsäure aus l-I. 411.

— 5 IV —

$C_5H_4O_2NCl_3$ Trichlormethylcyanacetylcarbinol, die Spaltungserscheinungen bei Tr. (A. Kötz u. C. Diebel) 90, 306; Bildung von Acetylcyanhydrin des Dichlorketons 306; von Imidoätherchlorhydrat der Trichlormilchsäure 307.

C_6-Gruppe.

$C_6H_4O_2$ Benzochinon, B. und Natriumsulfit (J. Pinnow) 89, 536; Entstehung des Hydrochinondisulfonats aus B. u. Sulfit 542; B. u. Hydroxylionen 545; Einwirkung der drei isomeren Aminobenzoesäuren auf B. (O. Suchanek) 90, 467; B.-di-p-aminobenzoesäure 473; B.-di-o-aminobenzoesäure 475; B.-dianilidodicarbonsäuren 479; Salze u. Ester der letzteren 481 u. ff.; B.-monanilidocarbonsäuren 485; Acridon 486.

C_6H_7N Anilin, Kondensatian von A. mit Alkoholen unter Bildung sekundärer u. tertiärer Amine (E. Knoevenagel) 89, 30; Monomethyl-A. 30; Monoäthyl-A. 31; Diäthyl-A. 31; Mono- u. Diisoamyl-A. 32; Monobenzyl-A. 32; Einwirkung von Äthylalkohol auf Acetanilid 33; Anile 37 u. ff.

$C_6H_8N_2$ Phenylendiamin, Darstellung von 2-3-Diamidophenazin aus o-Ph. u. Jod (E. Knoevenagel) 89, 25; Reaktion von α- oder β-Naphtol oder von α-Naphtylamin mit p- oder m-Ph. (E. Knoevenagel) 89, 26; Darstellung von Dinaphtyl-Ph.en 26 u. ff.; Bis-Diphenylmethyl-p-Ph. 39.

$C_6H_{10}O$ Allylaceton, Bildung von A. (A. Kötz u. E. Lemien) 90, 388.

$C_6H_{10}O_4$ Oxalester, Kondensation von O. mit Acetodinitril (E. von Meyer) 90, 18; mit Benzoacetodinitril 18; mit p-Toluacetodinitril 19.

$C_6O_{14}O$ Isoamylcarbinol, Darstellung von Äthyldi-I. (O. M. Halse) 89, 461; n-Propyldi-I. 463.

$C_6H_{14}Cl$ Isoamylchlormethan, Darst. von Dimethyl-I. (O. M. Halse) 89, 455; Methyläthyl-I. 455; Methyldi-I. 461; Äthyldi-I. 462; n-Propyldi-I. 463.

— 6 III —

$C_6H_6O_5N_2$ Acetodinitriloxalsäure, Darst. der A. (E. von Meyer) 90, 18.

C_6H_7ON Methylpyridon, elektrolytische Oxydation des N-Methylpyridiniumsulfats zum N-M. (K. Neundlinger u. M. Chur) 89, 466; chlorwasserstoffsaures und bromwasserstoffsaures N-M. 473; Pikrolonat des N-M.s 473; styphninsaures N-M. 474; N-M.-Hydrochinon 474; Einwirkung von Brom auf N-M. 474.

$C_6H_{10}ON_2$ Nitrosodimethylanilin, Kondensationen mit N. (E. Knoevenagel) 89, 49.

$C_6H_{12}N_4S_2$ 4-Allyl-1-carbonthiomethylamidothiosemicarbazid (M. Busch u. H. Lotz) 90, 269.

— 6 IV —

$C_6H_5O_5NS$ Nitrobenzolsulfonsäure, die direkte Bildung der isomeren N.n (J. Obermiller) 89, 70; Löslichkeitszahlen der isomeren N.n u. einiger Salze von ihnen 76; die Trennung der N. 78; Herstellung der N.n 81; Säurechloride u. -amide der isomeren N.n 84.

C_7-Gruppe.

C_7H_8 Toluol, Phenanthrenchinon u. T. (A. Benrath u. A. von Meyer) 89, 270.

— 7 II —

$C_7H_6O_2$ Toluchinon, Einwirkung der drei isomeren Aminobenzoesäuren auf T. (O. Suchanek) 90, 467; T.-di-p-aminobenzoesäure 476; T.-di-o-aminobenzoesäure 476; Methylester der T.-di-p-aminobenzoesäure 478; T.-anilidocarbonsäuren 487 u. ff.; Ester derselben 488.

$C_7H_6O_3$ Oxybenzoesäure, Trimethylpyrogalloyl-p-O. (F. Mauthner) 89, 305; Methylester derselben 305; Trimethylpyrogalloyl-m-O. 306; Methylester 307.

Pyrogallolcarbonsäure, die Synthese der Depside der P. (F. Mauthner) 89, 302.

$C_7H_6O_5$ Gallussäure, zur Kenntnis der G. (E. Schwenk) 90, 53; Einwirkung von Ferrichlorid auf G. 54; Einwirkung von Ferrichlorid auf den Methylester der G. 55; Triacetyl-G.-methylester u. -äthylester 57, 58; Methylester der Dibrom-G. 59; Methylester der Triacetyldibrom-G. 60.

C_7H_9N Toluidin, Chloracetyl-m-brom-p-T. (F. Kunckell) 89, 327.

$C_7H_{10}O_4$ Acetonoxalester, Bildung von Methyl-A. (A. Kötz und E. Lemien) 90, 386; Äthyl-A. 387; Allyl-A. 388; Benzyl-A. 389; Versuche zur Bildung von Propyl- u. Isopropyl-A. 389.

$C_7H_{10}N_2$ Tolylhydrazin, Benzanilidimidchlorid u. p-T. (M. Busch u. Chr. Schneider) 89, 315; o-Verbindung 317.

$C_7H_{12}O$ Methylhexanon, Abkömmlinge des β-M.s (A. Kötz, E. Nußbaum u. E. Takens) 90, 357; Carbonsäureäthylester des Allyl-M.s 363; Überführung des Allylesters in Carbonsäureester des Propyl-M. 364; Allyl-M. 365; Reduktion des letzteren zu n-Propyl-M. 366; Überführung des Carbonsäureäthylesters vom M. in den Ester des Propyl-M.s 367; Propyl-M. 368; Oximino-M. 369; Benzoylverbindung des letzteren 370; Amino-M. 370; dessen Harnstoff 371; Benzoylverbindung des Amino-M.s 371; Pyrazinbase 372; Osazon aus Oximino-M. 373; Dioximinoderivat 373, 375; Diaminoderivat 375, 377; dessen Benzoylverbindung 377; Diketon des M.s 378; dessen Osazon u. Dioxim 379; Diketon aus dem Dioxim 381; Dibenzoylverbindung des Dioxims 381.

Methylcyklohexanon, ungesättigte Säuren u. stereoisomere Lactonsäuren aus aktivem 1,3-M. u. Bernsteinsäureester (H. Stobbe) 89, 341.

$C_7H_{12}O_4$ Pimelinsäure, Ester der β-Methyl-α'-allyl-P. (A. Kötz, C. Nußbaum u. E. Takens) 90, 366; Überführung des letzteren in den Ester der Methylpropyl-P. 367.

$C_7H_{12}N_2$ Aminocyklohexancarbonsäurenitril (A. Snessarew) 89, 369.

— 7 III —

$C_7H_4O_6N_2$ Dinitrobenzaldehyd, p-Dimethylaminoanil des 2,4-D.s (E. Knoevenagel) 89, 49.

$C_7H_5ON_3$ Benzazid, Hippursäure aus B. u. Glykokoll (Th. Curtius) 89, 497.

C_7H_7ON o-Aminobenzaldehyd, Kondensation von o-A. mit Acetodinitril (E. von Meyer) 90, 27.

$C_7H_7O_2N$ Aminobenzoesäure, Einwirkung von α-Naphtochinon auf p-, m- u. o-A. (R. Hauschka) 90, 447; über die Einwirkung der drei isomeren A.n auf Benzo-, Tolu- u. p-Xylochinon (O. Suchanek) 90, 467.

$C_7H_6O_3N_2$ Nitrobenzylamin, salzsaures p-N. (Th. Curtius) 89, 526.

C_7H_8NCl p-Chlorbenzylamin (Th. Curtius) 89, 534; salzsaures p-Chl. 532; Benzoyl-p-Chl. 535.

$C_7H_{11}O_3Cl_3$ Trichlormethylcarboxäthylcarbinol, Überführung des Tr. in β-Dichlor-α-oxäthylacrylsäureester (A. Kötz u. C. Diebel) 90, 313.

C_8-Gruppe.

C_8H_{10} Xylol, Additionsprodukte aus Phenanthren u. o-, m- u. p-X. im Sonnenlicht (A. Benrath u. A. von Meyer) 89, 260 u. ff.

— 8 II —

C_8H_8O Acetophenon, 4-Acetamino-p-methyl-o-chlor-m-A. (F. Kunckell) 89, 325.

Phenylacetaldehyd, zur Photochemie des Ph. (H. Stobbe u. A. Lippold) 90, 277; Beobachtungen bei der Reindarstellung des Ph.s 277; Polymerisation des Ph.s in Gegenwart von Säuren 279; Bildung von Triphenylparaldehyd 281; Polymerisation des Ph.s in Gegenwart von Alkalien

284; Dimeres des Ph.s 285; Polymerisation des Ph..s im Dunkeln und im ultravioletten Lichte ohne Zusatz von Katalysatoren 285; im langwelligen Lichte 292.

$C_8H_8O_2$ Xylochinon, über die Einwirkung der drei isomeren Aminobenzoesäuren auf p-X. (O. Suchanek) 90, 467; p-X.-di-o-aminobenzoesäure 477.

$C_8H_8O_4$ Vanillinsäure, Trimethylpyrogalloyl-V. (F. Mauthner) 89, 307.

— 8 III —

$C_8H_5O_2N$ Isatin, Darstellung von β-I.-anil (E. Knoevenagel) 89, 46; von β-I.-tolilen 46; von β-I.-nitranil 47; von β-I.-o-nitranil 47; von β-I.-α- u. β-naphtil 48; β-I.-p-oxyanil 48; β-I.-p-aminoanil 49; β-I.-p-dimethylaminoanil 49.

$C_8H_6ON_2$ Imesatin, Darstellung von Phenyl-I. (E. Knoevenagel) 89, 46; von Methylphenyl-I.en 46; von Nitrophenyl-I. 47; α- u. β-Naphtyl-I. 48; p-Oxyphenyl-I. 48; p-Aminophenyl-I. 49; Dimethylaminophenyl-I. 49.

$C_8H_8O_2N_4$ p-Nitrophenylessigsäureazid (Th. Curtius) 89, 524.

$C_8H_7OCl_3$ Trichlormethylphenylcarbinol, die Spaltungserscheinungen bei T. (K. Kötz u. C. Diebel) 90, 299, 303; Abspaltung von Chlorwasserstoff u. von Chloroform 304, 305.

$C_8H_7O_2N$ Isatinsäure, Kondensation von I. mit Benzoacetodinitril (E. von Meyer) 90, 23; mit p-Toluolacetodinitril 23.

$C_8H_8O_4N_2$ p-Nitrobenzylcarbaminsäure, Äthylester der 1-N. (Th. Curtius) 89, 525.

C_8H_9ON o-Aminoacetophenon, Kondensation von o-A. mit Acetodinitril (E. von Meyer) 90, 24; mit Benzoacetodinitril 25; mit p-Toluacetodinitril 26.

$C_8H_9O_3N_3$ p-Nitrophenylessigsäurehydrazid (Th. Curtius) 89, 521; salzsaures p-N. 522; Benzal-p-N. 523; o-Oxybenzal-p-N. 523; Acetessigester-p-N. 523; Di-p-N. 524.

$C_8H_{12}N_4S_2$ Azomethylthiazolin (M. Busch u. H. Lotz) 90, 266.

$C_8H_{14}N_4S_2$ Hydrazindicarbonthioallylamid (M. Busch u. H. Lotz) 90, 265.

— 8 IV —

$C_8H_8ON_3Cl$ p-Chlorphenylessigsäureazid (Th. Curtius) 89, 531.

$C_8H_8O_2NCl$ p-Chlorbenzylcarbaminsäure, Äthylester der p-Chl. (Th. Curtius) 89, 531.

$C_8H_9ON_2Cl$ p-Chlorphenylessigsäurehydrazid (Th. Curtius) 89, 527; Äthylester des p-Chl.s 527; salzsaures p-Chl. 528; Benzal-p-Chl. 529; o-Oxybenzal-p-Chl. 529; Aceton-p-Chl. 530; Acetessigester-p-Chl. 530; Di-p-Chl. 530.

C_9-Gruppe.

C_9H_{12} Pseudocumol, Additionsprodukt aus Phenanthrenchinon u. Ps. im Sonnenlicht (A. Benrath u. A. von Meyer) 89, 264. Mesitylen, Phenanthrenchinon u. M. 264.

— 9 II —

$C_9H_6N_4$ Pyrazobenzotriazin, Darstellung des Dimethyl-P.s (E. Mohr) 90, 526; Nebenprodukt, gewonnen bei dieser Darstellung

531; Methyläthyl-P. 535; Methylbenzyl-P. 542; Silbersalz des letzteren 545.

$C_9H_8O_2$ Zimtsäure, über die Nitrierung der o-Methyl-Z. (H. Franzen u. W. Schneider) 90, 547, 549; 2-Methyl-4-nitro-Z. 550; Oxydation derselben 550.

Styrol, 2-Methyl-4-1'-dinitro-St. (H. Franzen u. W. Schneider) 90, 549; Oxydation desselben 549; Photochemisches über St. (H. Stobbe) 552.

$C_9H_8N_2$ Benzoacetodinitril, Phenyliminopyrazolon aus B. (E. von Meyer) 90, 8; Phenoxylacetyl-B. 16; Äthoxalyl-B. 19; Kondensation von B. mit Isatinsäure 23; mit o-Aminoacetophenon 25; mit o-Aminobenzaldehyd 28; B. u. Oxyessigsäure 43; B. u. α-Oxyisobuttersäure 45; B. u. Oxybernsteinsäure 45; B. u. Mandelsäure 48; B. u. Milchsäure 51.

$C_9H_9N_3$ 5-Phenyl-3-iminopyrazolon, Darst. von 5-Ph. (E. von Meyer) 90, 8; Diazoverbindung aus 5-Ph. 9; Acetylnitroso-Derivat 9; Mono- u. Diacetyl-5-Ph. 9.

$C_9H_{12}O_4$ Cyklopentylidenbernsteinsäure (H. Stobbe) 89, 336; Baryumsalz 336; Anhydrid 336; Einwirkung von Brom auf die C., Bildung einer Bromparaconsäure 337; Oxydation der C. 339.

Cyklopentenylbernsteinsäure (H. Stobbe) 89, 340; Oxydation der C. 341.

$C_9H_{14}O$ Sabinaketon, Überführung des S.s in Oxymethylen-S. (A. Kötz u. E. Lemien) 90, 315; Überführung von Oxymethylen-S. in Methyl-S. 315.

Nopinon, Überführung des N.s in Oxymethylen-N. (A. Kötz u. E. Lemien) 90, 316; Überführung von Oxymethylen-N. in Methyl-N. 316; von N. in N.-oxalester 317; von N.-oxalester in Carbonester 317; von N.-oxalester in Methyl-N. 317.

— 9 III —

$C_9H_7O_4N_5$ m-Nitrohippurazid, Darst. des m-N.s (Th. Curtius) 89, 490; Versuche, m-N. mit Harnstoff zu kondensieren 495.

$C_9H_8O_5N_2$ m-Nitrohippursäure, Hydrazid u. Azid der m-N. (Th. Curtius) 89, 481, 482; Äthylester der m-N. 485; Hydrazid der m-N. 485.

$C_9H_9O_3N$ Hippursäure, H. aus Benzazid u. Glykokoll (Th. Curtius) 89, 497. — S. a. Brom-H. u. Nitro-H.

$C_9H_9O_5N_3$ m-Nitrohippenylcarbaminsäure, Äthyl-, Methyl- u. Benzylester der m-N. (Th. Curtius) 89, 490.

$C_9H_{10}O_4N_4$ m-Nitrohippurhydrazid, Darstellung des m-N. (Th. Curtius) 89, 485; Benzal-m-N. 486; o-Oxybenzal-m-N. 486; Cinnamal-m-N. 487; Aceton-m-N. 487; Benzophenon-m-N. 487; symm. sek. m-N. 489.

$C_9H_{11}ON$ Acettoluid, 5-Nitro-6-chloracetyl-3-chlor-p-A. (F. Kunckell) 89, 326; Chloracetyl-m-brom-p-A. 327; 6-Chloracetyl-5-nitro-m-brom-p-A. 328.

— 9 IV —

$C_9H_7O_5N_4Br$ Bromhippurazid (Th. Curtius) 89, 502.

$C_9H_8O_5NBr$ p-Bromhippursäure, Hydrazid u. Azid der p-B. (Th. Curtius) 89, 481, 497.

$C_9H_9O_3N_2Br$ p-Bromhippenylcarbaminsäure, Äthylester u. Methylester der p-Br. (Th. Curtius) 89, 503, 504.

$C_9H_{10}O_2N_2Br$ p-Bromhippurhydrazid (Th. Curtius) 89, 499; Benzal-p-Br. 500; Aceton-p-Br. 500; Acetessigester-p-Br. 500; symm. sek. p-Br. 502.

C_{10}-Gruppe.

$C_{10}H_{14}$ Cymol, Additionsprodukt aus Phenanthrenchinon u. C. im Sonnenlicht (A. Benrath u. A. von Meyer) 89, 265.

Propylphenylmethan, Darstellung von Methyläthyl-n-Pr. (O. M. Halse) 89, 452; Methyldi-n-Pr. 453; Diäthyl-n-Pr. 454; Äthyldi-n-Pr. 457; Tri-n-Pr. 459; Isobutyldi-n-Pr. 460.

$C_{10}H_{18}$ Bornylen, Umwandlung des Epiborneols in B. (J. Bredt u. W. H. Perkin jun.) 89, 255; Oxydation des B.s zu Campersäure 256.

— 10 II —

$C_{10}H_6O_2$ Naphtochinon, Einwirkung von α-N. auf p-, m- u. o-Aminobenzoesäure (R. Hauschka) 90, 447.

$C_{10}H_6N_2$ Cyanchinolin, Abkömmlinge des β-C.s (E. von Meyer) 90, 22; α-Phenyl-β-C.-γ-carbonsäure 23; α-Tolyl-β-C.-γ-carbonsäure 24; α, γ-Dimethyl-β-C. 74; Carbonsäure des letzteren 25; α-Phenyl-γ-methyl-β-C. 25; dessen Carbonsäure 26; α-Tolyl-γ-methyl-β-C. 26; α-Methyl-β-C. 27; dessen Carbonsäure 27; α-Phenyl-β-C. 28.

$C_{10}H_8O$ Naphtol, Kondensationen zwischen N.en und aromatischen Aminen (E. Knoevenagel) 89, 16; Reaktionen von α- oder β-N. mit p- oder m-Phenylendiamin (E. Knoevenagel) 89, 26; Mercurierung des β- und α-N. (R. Brieger und W. Schulemann) 89, 132.

$C_{10}H_9N$ Naphtylamin, Schwefelung von Phenyl-N.en (E. Knoevenagel) 89, 14 u. ff.; von Tolyl-N. 15; Darstell. von Phenyl-N.en durch Kondensationen zwischen Naphtolen u. Anilinen 17; Darstellung von Tolyl-N.en 18; Ammoniakabspaltung zwischen α-N. u. aromatischen Aminen 20; Darstellung von Phenyl-, Methoxyphenyl-, Chlorphenyl-, Tolyl- u. Xylol-N.en 20 u. ff.; Di-N. 23; Reaktionen von α-N. mit p- oder m-Phenylendiamin 26; Kondensation von α- u. β-N., mit Alkoholen 34; Mono- u. Diäthyl-α-N. 34; Monomethyl-α-N. 36; Diphenylamido-N.e 36; Mercurierung von β- u. α-N. (R. Brieger u. W. Schulemann) 89, 140, 141.

Chinaldin, Additionsprodukt aus Phenanthrenchinon u. Ch. im Sonnenlicht (A. Benrath u. A. von Meyer) 89, 266; Salze des Additionsproduktes 267; Benzoylierungsversuche 267; Einwirkung von Phenylhydrazin 269.

$C_{10}H_{10}N_2$ p-Toluacetodinitril, Darst. von Formyl-p-T. (E. von Meyer) 90, 14; Phenoxylacetyl-p-T. 17; Äthoxalyl-T. 20; Kondensation von p-T. mit o-Aminoacetophenon 25; p-T. u. Phenyloxyessigsäure 47; Iminopyrazolon aus p-T. (E. von Meyer) 90, 2.

$C_{10}H_{11}N_3$ p-Tolyliminopyrazolon, Darstell. von p-T. (E. von Meyer) 90, 2; salzsaures p-T. 3; Diazokörper aus p-T. 4; Acetyl-p-T. 4; Diacetyl-p-T. 5; Carbanilprodukt des p-T.s 5; Phenylhydrazon des p-T.s 7; 1-Carbamino-T. 8.

$C_{10}H_{12}N_2$ Benzylaceton, Bildung von B. (A. Kölz u. E. Lemien) 90, 389.

$C_{10}H_{12}O_3$ Phenoxylessigester, Kondensation von Ph. mit Acetodinitril (E. von Meyer) 90, 15; mit Benzoacetodinitril 16; mit p-Toluacetodinitril 17.

$C_{10}H_{14}O$ Carvon, über Schwefelwasserstoff-C. (E. Deussen) 90, 318; über Bromierungsversuche von Carvoxim und Benzoylcarvoxim 320.

$C_{10}H_{16}O$ Epicampher, über E. (β-Campher) (J. Bredt u. W. H. Perkin jun.) 89, 209; Anwendung der Hofmannschen Reaktion auf das Amid der Camphancarbonsäure 212, 236; auf das Amid der Bornylencarbonsäure 212; Darstellung des E.s aus α-Hydroxycamphan-3-carbonsäure 213; aus Bornylen-3-carbansäureazid 214, 235; aus Bornylen-5-hydroxamsäure 215, 232; vergleichende Zusammenstellung der Eigenschaften des E.s u. des Camphers, sowie ihrer Derivate 216; Rückwandlung des E.s in Campher 221; physiologische Wirkung des l-E.s im Vergleich zu d-Campher 223; Eigenschaften u. Abkömmlinge des l-E.s 238; Oxim des E.s 239; Semicarbazon 239; Brom-E. 240; Isonitroso-E. 240; Amino-E. 242; Carbonsäure 243.

$C_{10}H_{18}O$ Epiborneol, Darst. des E.s (J. Bredt u. W. H. Perkin jun.) 89, 254; Umwandlung des E.s in Bornylen 255.

— 10 III —

$C_{10}H_8O_3S$ Naphtalinsulfonsäure, Mercurierung der N.n (R. Brieger u. W. Schulemann) 89, 154.

$C_{10}H_8O_4S$ Naphtolmonosulfonsäure, Mercurierung der β-N. (Schäffersche Säure) (R. Brieger u. W. Schulemann) 89, 136; Mercurierung der 1,4- u. 1,5-N. 138, 139.

$C_{10}H_8O_8S_2$ 1,8-Dioxynaphtalin-3-6-disulfonsäure (Chromotropsäure), Versuche zur Mercurierung der 1,8-D. (R. Brieger u. W. Schulemann) 89, 175.

— 10 IV —

$C_{10}H_9O_7NS_2$ 1-8-Amidonaphtol-4-6-disulfonsäure (K-Säure) (R. Brieger u. W. Schulemann), Versuche zur Mercurierung von 1-8-A. 89, 155; Di-Benzoyl-K-Säure 163; N-Benzoyl-K-Säure 165; Benzyliden-K-Säure 169; Akridinderivat der K-Säure 169.

$C_{10}H_9O_3NS$ Naphtionsäure, Mercurierung der N. (R. Brieger und W. Schulemann) 89, 150.

$C_{10}H_9O_3NS$ Naphtylamin-6-sulfonsäure, Mercurierung der β-N. (R. Brieger u. W. Schulemann) 89, 142; Verhalten der Quecksilberderivate der N. gegen Halogensalze 148; Mercurierung der Mono- u. Dimethylamido-N. 150; Mercurierung der 1,5-N. 153; Oxydation des Natriumsalzes der 2-N. mittels Ferricyankalium (F. Reitzenstein u. F. Fitzgerald) 89, 288.

C_{11}-Gruppe.

$C_{11}H_{16}$ Isobutylphenylmethan, Darst. von Diäthyl-I. (O. M. Halse) 89, 457; Methyldi-I. 458.

— 11 II —

$C_{11}H_8O_3$ Oxynaphtoesäure, Mercurierung der β-O. (R. Brieger und W. Schulemann) 89, 176; Versuch zur Darstellung einer

Dimercuri-O. 179; Azofarbstoff aus der Mercuri-β-O. 179; Jodsubstitution der β-O. 181; Versuche zur Mercurierung der β-Oxynaphtoe-4,7-disulfonsäure 182; Trimethylpyrogalloyl-2-O. (F. Mauthner) 89, 308.

$C_{11}H_{18}O_2$ Bornylencarbonsäure, Anwendung der Hofmannschen Reaktion auf das Amid der B. (J. Bredt u. W. H. Perkin jun.) 89, 212; Darstellung des Epicamphers aus dem Azid der B. 214; Darstellung der B. 225; Baryumsalz 225; Chlorid 226; Amid 226; Ester 226; Hydrazid 227; Darstellung des l-Epicamphers aus dem Hydrazid 235; Darstellung von B. aus Epiborneolcarbonsäure 245; Umwandlung der B. in Campher 251.

$C_{11}H_{16}O_3$ Epicamphocarbonsäure, Darstellung der E. (J. Bredt und W. H. Perkin jun.) 89, 243; Oxydation der E. zu Camphersäure 245; α-Brom-E. 246.

$C_{11}H_{16}O_4$ 3-Methylcyklohexylidenbernsteinsäure (H. Stobbe) 89, 348; Calcium- u. Baryumsalz 349; Anhydrid 349; Diäthylester 349; Oxydation der 3-M. 350; Einwirkung von Brom auf die 3-M. 350; Einwirkung von Bromwasserstoffsäure auf 3-M. 354; Einwirkung von Schwefelsäure auf die 3-M. 356.

Tetrahydro-m-tolylbernsteinsäure (H. Stobbe) 89, 358.

$C_{11}H_{18}O_2$ Camphancarbonsäure, Anwendung der Hofmannschen Reaktion auf das Amid der C. (J. Bredt u. W. H. Perkin jun.) 89, 212; Darstellung der C. 231, 250; Darstellung von l-Epicampher aus C. 236.

$C_{11}H_{18}O_3$ Hydroxycamphan-3-carbonsäure, Darstell. des Epicamphers aus α-H. (J. Bredt u. W. H. Perkin jun.) 89, 213.

Epiborneolcarbonsäure, Darstellung der E. (J. Bredt u. W. H. Perkin jun.) 89, 246; isomere En 248; Umwandlung der Bornylencarbonsäuren 249.

$C_{11}H_{25}N$ n-Undecylamin (Th. Curtius) 89, 519; salzlsaures n-U. 519; Platinchloridoppelsalz 519; Quecksilberchloridverbindung 520.

— 11 III —

$C_{11}H_9O_3N_3$ Benzoacetodinitriloxalsäure, Amid der B. (E. von Meyer) 90, 19.

$C_{11}H_{11}ON$ N-Methyl-o-toluchinolon, Darstellung von N-M. (K. Neundlinger u. M. Chur) 89, 475; p-Verbindung 477.

$C_{11}H_{11}O_6N_3$ m-Nitrohippurylaminoessigsäure (Th. Curtius) 89, 495.

$C_{11}H_{14}N_4S_2$ 4-Allyl-1-thiocarbanilidothiosemicarbazid (M. Busch und H. Lotz) 90, 269.

$C_{11}H_{17}O_3N$ Bornylen-3-hydroxamsäure, Darstellung des Epicamphers aus B. (Bredt u. W. H. Perkin jun.) 89, 215, 232; Darstellung der B. 229; Natriumsalz 230; Acetyl- u. Benzoylderivat 231.

Bornylen-2-hydroyamsäure, Darstellung der B. (J. Bredt u. W. H. Perkin jun.) 89, 252; Umwandlung der B. in Campher durch Erhitzen 252; durch Toluol-p-sulfonsäurechlorid 253.

— 11 IV —

$C_{11}H_9O_4N_3Cl$ Dinitrophenylpyridinchlorid, über die Einwirkung von D. auf sulfonierte Verbindungen (F. Reitzenstein u. E. Fitzgerald) 89, 271; Einwirkung von D. auf benzidinsulfondisulfonsaures Natrium 281; Aufspaltung der erhaltenen Dinitrophenylpyridiniumbenzidinsulfondisulfonverbindung mit

Anilin zum Zinckeschen Dianilid 283; Einwirkung von Dimethylaminobenzaldehyd auf dieselbe Verbindung 284; Einwirkung von D. auf die Azoxyverbindung aus Benzidinsulfondisulfonsäure 284; Einwirkung von D. auf diamidostilbendisulfonsaures Natrium 285; auf benzidinmetadisulfonsaures Natrium 287; Einwirkung von D. auf Benzidinmonosulfonsäure 287.

$C_{11}H_{14}ON_4S$ 4-Allyl-1-carbanilidothiosemicarbazid (M. Busch u. H. Lotz) 90, 271.

1-Methylthiazolyl-4-phenylsemicarbazid (M. Busch u. H. Lotz) 90, 272.

C_{12}-Gruppe.

$C_{12}H_{18}$ Isoamylphenylmethan, Darst. von Dimethyl-I. (O. M. Halse) 89, 455; Methyläthyl-I. 456; Methyldi-I. 461; Äthyldi-I. 462; n-Propyldi-I. 463; Isobutyldi-I. 464.

— 12 II —

$C_{12}H_8N_2$ Phenazin, Darst. von 2-3-Diamido-Ph. aus o-Phenylendiamin u. Jod (E. Knoevenagel) 89, 25.

$C_{12}H_{10}N_2$ Azobenzol, Darst. von p-Dimethylamino-A. (E. Knoevenagel) 89, 50.

$C_{12}H_{11}N$ Diphenylamin, Darst. von p-p-Dioxy-D. (E. Knoevenagel) 89, 24; Triacetyl-p-dioxy-D. 25. — S. a. Thio-D.

$C_{12}H_{21}N_3$ α-Iminodiisocapronitril (A. Snessarew) 89, 365.

— 12 III —

$C_{12}H_9NS$ Thiodiphenylamin, über Darstellung des Th.s (E. Knoevenagel) 89, 11.

$C_{12}H_{10}O_3N_2$ Toluacetodinitriloxalsäure, Amid der T. (E. von Meyer) 90, 21.

$C_{12}H_{11}O_2N$ Dioxydiphenylamin, Darst. von p-p-D. (E. Knoevenagel) 89, 24; Triacetyl-p-D. 25.

$C_{12}H_{23}ON_3$ Laurinsäureazid (Th. Curtius) 89, 516.

$C_{12}H_{25}ON$ Laurinsäureamid (Th. Curtius) 89, 516.

$C_{12}H_{25}O_2N$ n-Undecylcarbaminsäure, Methyl- und Äthylester der n-U. (Th. Curtius) 89, 517, 518.

$C_{12}H_{26}ON_2$ Laurinsäurehydrazid (Th. Curtius) 89, 508, 510; Benzal-L. 512; Aceton-L. 512; Acetessigester-L. 512; Benzoyl-L. 513; Di-L. 515; Kaliumsalz des letzteren 515.

— 12 IV —

$C_{12}H_{10}O_8N_2S_2$ Benzidinsulfondisulfonsäure, Oxydation des Natriumsalzes der B. mittels Ferricyankalium (F. Reitzenstein und R. Fitzgerald) 89, 278; mittels Bleisuperoxyd 279; mittels Ammoniumpersulfat 280; mittels Wasserstoffsuperoxyd 281; Einwirkung von Dinitrophenylpyridinchlorid auf das Natriumsalz der B. 281; Aufspaltung der erhaltenen Dinitrophenylpyridiniumbenzidinsulfondisulfonverbindung 283; Einwirkung von Dimethylaminobenzaldehyd auf dieselbe Verbindung 284; Einwirkung von Dinitrophenylpyridinchlorid auf die Azoxyverbindung aus B. 284.

C_{13}-Gruppe.

$C_{13}H_8O$ Fluorenon, Darst. von Fl.-p-oxyanil (E. Knoevenagel) 89, 45.

$C_{13}H_{10}O$ Benzophenon, Darst. von B.-anil (E. Knoevenagel) 89, 37; B.-tolil 38; B.-p-oxyanil 39; B.-nitranil 39; B.-α-naphtil 40.

$C_{13}H_{12}O_4$ Propionylketophenylparakon, Bildung von Pr. aus Propionylbrenztraubensäureester (A. Kötz u. E. Lemien) 90, 392.

$C_{13}H_{14}N_2$ Diamidodiphenylmethan, Oxydation von p-p'-D. (F. Reitzenstein u. R. Fitzgerald) 89, 277.

— 13 III —

$C_{13}H_{10}NCl$ Benzanilidimidchlorid, B. u. p-Tolylhydrazin (M. Busch u. Chr. Scheider) 89, 315; B. u. Methylhydrazin 317; B. u. Hydrazin 318; B. u. Semicarbazid 320; B. u. Thiosemicarbazid 321; B. u. Diphenylthiosemicarbazid 322.

C_{14}-Gruppe.

$C_{14}H_{12}$ Stilben, Photochemisches über St. (H. Stobbe) 90, 551.

— 14 II —

$C_{14}H_8O_2$ Phenanthren, über die Einwirkung von Benzolkohlenwasserstoffen auf Ph. im Sonnenlicht (A. Benrath u. A. von Meyer) 89, 258; Ph. u. o-, m- u. p-Xylol 260 u. ff.; Ph. u. Pseudocumol 264; Ph. u. Mesitylen 264; Ph. u. p-Cymol 265; Ph. u. Chinaldin 266; Ph. u. Toluol 270.

$C_{14}H_{10}O_2$ Benzil, Darst. von B.-mono- u. dianil (E. Knoevenagel) 89, 40; B.-tolile 41 u. 42; B.-p-oxyanil 43; B.-p-dimethylamidoanil 43; B.-mono-α-naphtil 43.

$C_{14}H_{10}N_4$ Diphenyltetrazin, Darstellung von D. (M. Busch u. Chr. Schneider) 89, 320.

$C_{14}H_{12}O_2$ Benzoin, Darst. von B.-anil (E. Knoevenagel) 89, 43; von B.-tolilen 44; von B.-chloranilen 44; von B.-naphtilen 45.

$C_{14}H_{21}N_3$ α-Iminodicykloherxancarbonsäurenitril (A. Snessarew) 89, 369.

— 14 III —

$C_{14}H_{11}ON$ N-Methylnaphtochinolon, Darstellung von N.-M. (K. Neundlinger u. M. Chur) 89, 478.

N-Methylakridon, Darstellung von N.-M. (K. Neundlinger u. M. Chur) 89, 478.

$C_{14}H_{11}ON_3$ 3,4-Diphenyldihydrotriazolon (M. Busch u. Chr. Schneider) 89, 321.

$C_{14}H_{13}O_2N$ Diphenylamidoessigsäure, über D. (R. Stollé) 90, 273; Äthylester der D. 274.

$C_{14}H_{14}ON_4$ Benzenilcarbamidophenylhydrazidin (M. Busch und Chr. Schneider) 89, 320.

— 14 IV —

$C_{14}H_{14}O_6N_2S_2$ Diamidostilbendisulfonsäure, Einwirkung von Dinitrophenylpyridinchlorid auf das Natriumsalz der D. (F. Reitzenstein u. R. Fitzgerald) 89, 285.

C_{15}-Gruppe.

$C_{15}H_{24}$ Caryophyllen, über γ-Dihydrocaryophyllen (E. Deussen) 90, 324; über Halogenderivate des β-C.-nitrosits 325; über die Einwirkung von Natriumalkoholaten auf α-C.-nitrosochlorid 327; über die Einwirkung von Schwefelsäure auf das C. des Nelkenöles 328; über Alkoxyverbindungen des β-C.-nitrosits u. deren optisches Drehungsvermögen 329; ein krystallinischer Bestandteil der Mutterlaugen bei der Darstellung des β-C.-nitrosits 332; über den Schmelzpunkt von Gemischen aus α-C.-nitrosobromid u. α-Brom-C.-nitrosochlorid 333; zur Nomenklatur der optisch-aktiven C.-verbindungen 335.

— 15 III —

$C_{15}H_{13}O_4N_3$ m-Nitrohippuranilid, Darst. des m-N.s (Th. Curtius) 89, 493.

$C_{15}H_{14}O_4N_4$ m-Nitrohippenylphenylharnstoff (Th. Curtius) 89, 494.

$C_{15}H_{14}O_5N_4$ Di-p-nitrobenzylharnstoff, symm. D. (Th. Curtius) 89, 526.

— 15 IV —

$C_{15}H_{13}O_2N_3Br$ p-Bromhippuranilid (Th. Curtius) 89, 506.

$C_{15}H_{14}O_2N_3Br$ p-Bromhippenylphenylharnstoff (Th. Curtius) 89, 506.

C_{16}-Gruppe.

$C_{16}H_{15}O_4N_3$ m-Nitrohippur-p-toluid (Th. Curtius) 89, 494.

$C_{16}H_{16}O_2N_2$ Dimethyloxanilid, über D. (R. Stollé u. M. Luther) 90, 295.

$C_{16}H_{16}O_4N_4$ m-Nitrohippenyl-p-tolylharnstoff (Th. Curtius) 89, 494.

$C_{16}H_{17}O_4N$ Trimethoxybenzanilid, Darstellung des 2,3,4-T.s (F. Mauthner) 89, 303.

$C_{16}H_{17}O_7N_5$ Di-m-nitrohippenylharnstoff, symm. D. (Th. Curtius) 89, 492.

— 16 IV —

$C_{16}H_{14}O_3N_2Br$ p-Bromhippurbenzoylhydrazid (Th. Curtius) 89, 501.

$C_{16}H_{15}O_2N_2Br$ p-Bromhippur-p-toluidid (Th. Curtius) 89, 506.

C_{17}-Gruppe.

$C_{17}H_{16}O_7$ Trimethylpyrogalloyl-p- u. m-oxybenzoesäure u. ihre Methylester (F. Mauthner) 89, 305 u. ff.

— 17 III —

$C_{17}H_{11}O_4N$ Naphtochinanilidocarbonsäure, Darstellung der p-Säure (R. Hauschka) 90, 451; Baryumsalz 457; Silbersalz 458; Ammonsalz 459; Äthyl- u. Methylester 459, 460; Acetylderivat 461; m-Säure 462; Baryum- u. Silbersalz 462, 463; o-Säure 464; Baryum- u. Silbersalz 465; Akridon 466.

— 17 IV —

$C_{17}H_{16}O_3N_4Br_2$ Di-p-bromhippenylharnstoff, Darstellung von symm. D. (Th. Curtius) 89, 505.

C_{18}-Gruppe.

$C_{18}H_{16}O_3$ Benzalbenzoylessigester, die Synthesen des B.s (G. S. Cruikshanks) 89, 194; Reaktionsprodukte aus B. u. cyklischen Ketonen bei Gegenwart von sekundären Basen oder Natriumäthylat 194; B. u. Cyklopentanon 196; B. u. Methylcyklohexanon 198.

$C_{18}H_{18}O_6$ Trimethylpyrogalloylvanillinsäure (F. Mauthner) 89, 307; Methylester 308.

— 18 III —

$C_{18}H_{29}ON$ Laurinsäureanilid (Th. Curtius) 89, 517.

C_{19}-Gruppe.

$C_{19}H_{24}O_6$ Benzaldiacetessigester, Darst. von B. aus Benzalacetessigester u. Methylcyklohexanon (A. Schwyzer u. G. S. Cruikshanks) 89, 193.

C_{20}-Gruppe.

$C_{20}H_{15}N$ Dinaphtylamin, Schwefelung von D.en (E. Knoevenagel) 89, 12 u. ff.; Darstellung von $\beta\beta$-D. 23.

$C_{20}H_{16}N_2$ Triphenyltriazol, zur Darst. des Tr.s (M. Busch) 89, 552.

$C_{20}H_{18}N_2$ β-Benzenylphenyl-p-tolylhydrazidin (M. Busch und Chr. Schneider) 89, 316; α-B. 316.

— 20 III —

$C_{20}H_{12}O_5N_2$ 1,4-Chinonacridon-2-anilido-o-carbonsäure (O. Suchanek) 90, 486.

$C_{20}H_{14}O_3S$ Naphtolsulfid, über β-N. u. Iso-β-N. (O. Hinsberg) 90, 345; Überführung des β-N.s in Naphtolsulfoxyd 347; in β-Naphtolsulfon u. Dehydro-β-naphtolsulfon 350, 351; Dehydro-β-N. 351.

$C_{20}H_{15}ON_3$ Triphenyltriazolon (M. Busch und Chr. Schneider) 89, 323; Thioverbindung 323.

$C_{20}H_{21}O_4N$ Papaverin, Doppelsalze aus halogenwasserstoffsaurem P. u. Metallhalogeniden (J. V. Dubsky) 90, 111.

C_{21}-Gruppe.

$C_{21}H_{14}$ Dinaphtofluoren, Darstellungsweise des D.s (A. E. Tschitschibabin u. O. J. Magidson) 90, 171, 172; Derivate des D.s 174; Carbonsäure des D.s 175.

— 21 II —

$C_{21}H_{16}O$ Di-α-naphtylcarbinol, über die Einwirkung der Phosphorsäure auf das D. (A. Tschitschibabin u. O. J. Magidson) 90, 168; Darstellung von D.-Äther 171.

$C_{21}H_{18}O_7$ Trimethylpyrogalloyl-2-oxy-3-naphtoesäure (F. Mauthner) 89, 308.

$C_{21}H_{14}O_6N_2S_2$ Carbonyl-2-5-aminonaphtolsulfonsäure, Versuche zur Mercurierung von C. (R. Brieger u. W. Schulemann) 89, 175.

C_{23}-Gruppe.

$C_{23}H_{48}ON_2$ Bis-n-undecylharnstoff, symm. B. (Th. Curtius) 89, 518.

C_{24}-Gruppe.

$C_{24}H_{48}N_4$ Diundecyl-N-aminotriazol (Th. Curtius) 89, 514.

C_{26}-Gruppe.

$C_{26}H_{20}N_2$ Bisdiphenylazimethylen (Diphenylketazin), Darstellung des B.s (Th. Curtius) 89, 488.

C_{42}-Gruppe.

$C_{42}H_{28}$ Tetranaphtyläthylen, Darstell. von T. (A. E. Tschitschibabin u. O. J. Magidson) 90, 178.

Geschlossen am 10. Dezember 1914.

FEB 23 19 Harvard Lib.

1914. No. 24.

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

GEGRÜNDET VON OTTO LINNÉ ERDMANN

FORTGESETZT VON HERMANN KOLBE

HERAUSGEGEBEN

VON

ERNST VON MEYER.

NEUE FOLGE, BAND 90.

ZWÖLFTES HEFT.

LEIPZIG, 1914.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

DÖRRIENSTRASSE 16.